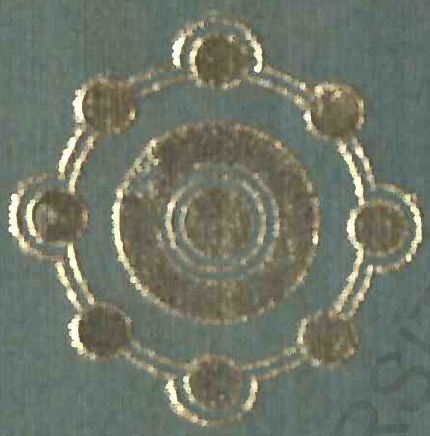


BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I.G. MURGULESCU TATIANA ONCESCU

E. SEGAL

INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ

volumul II, 2

Cinetică chimică şi cataliză

174826
B.C.U. - IASI

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
BUCUREŞTI 1981

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCTION TO PHYSICAL CHEMISTRY

volume II, 2

Chemical Kinetics and Catalysis

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

том II, 2

Химическая кинетика и катализ

I 14.682
BIBLIOTECA FACULTĂȚII
DE CHIMIE
T III - 5048

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

R 79717, București, Calea Victoriei nr. 125.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

INTRODUCERE

Secțiunea I

CINETICA CHIMICĂ ÎN SISTEME GAZOASE

Capitolul I. **Reacții elementare (izolate) și reacții simultane. Ecuații cinetice. Molecularitate și ordin de reacție** 21

1. Viteza de reacție. Legea fundamentală din cinetica chimică 22
2. Reacții monomoleculare (de ordinul 1). 28
3. Reacții bimoleculare (de ordinul 2) 32
4. Reacții trimoleculare (de ordinul 3) 35
5. Determinarea constantelor de viteză 40

Capitolul II. **Determinarea ordinelor de reacție** 46

1. Metoda diferențială a lui van't Hoff 46
2. Determinarea ordinului de reacție din vitezele inițiale . . 47
3. Metode diferențiale bazate pe degenerarea de ordin. . . . 49
4. Metode integrale de determinare a ordinului de reacție. . . 50

Capitolul III. **Cinetica formală în regim dinamic** 55

1. Reactorul continuu cu amestecare perfectă, ... 55
2. Reactorul continuu tubular 57

Capitolul IV. **Influența temperaturii asupra vitezei de reacție. Energia de activare** 60

1. Ecuația lui Arrhenius 60
2. Evaluarea cuanto-mecanică a energiei de activare. Ecuații fundamentale 64
3. Suprafețe de energie potențială. Metoda semiempirică de evaluare a energiei potențiale, după Eyring și Polanyi. . . . 70
4. Alte metode cuanto-mecanice de determinare a suprafețelor de energie parțială 75
5. Metode empirice de evaluare a energiei de activare . . 79

Capitolul V. **Transferul de energie între molecule** 84

1. Principiul adiabatic. Dezactivări prin ciocnire. 84
2. Transferul de energie de translație — rotație. 87
3. Transferul energiei de vibrație 90
4. Rezultate. 95
5. Tranziții neadiabatice 100

BCUIASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VI. **Deducerea molecular-cinetică a factorului preexponențial, *A*** 103

1. Factorul preexponențial al reacțiilor bimoleculare 103
2. Reacții trimoleculare și de triplă ciocnire. 109
3. Reacții monomoleculare 113
4. Influența perturbării distribuției vitezelor după Maxwell, asupra cineticii reacțiilor în gaze 131

Capitolul VII. **Teoria complexului activat (a stării de tranziție)** 137

1. Formularea statistică a teoriei complexului activat. . . . 137
2. Formularea termodinamică a teoriei complexului activat 146
3. Influența abaterilor de la stările de echilibru. 150
4. Alte formulări ale teoriei complexului activat. 151

Capitolul VIII. **Aplicații ale teoriei complexului activat** 157

1. Reacții monomoleculare. 157
2. Reacții bimoleculare 165
3. Reacții trimoleculare. 177
4. Efecte izotopice în cinetica gazelor 180
5. Efecte tunel. 186

Capitolul IX. **Elemente de dinamică de reacție** 193

1. Secțiunea de reacție 193
2. Legătura dintre secțiunile reactive și constantele de viteză. 197
3. Determinarea secțiunii de reacție. 203

Capitolul X. **Teorii mai noi în cinetica chimică**. 206

1. Teoria variațională a vitezelor de reacție 206
2. Aplicarea teoriei proceselor stochastice în cinetica chimică 209

Capitolul XI. **Secvențe deschise de reacții** 214

1. Reacții opuse (reversibile) 214
2. Reacții paralele 221
3. Reacții consecutive 224
4. Reacții consecutive competitive 236
5. Reacții consecutive cu o treaptă reversibilă. 247
6. Reacții consecutive-competitive cu trepte reversibile . . . 250
7. Reacții complexe în gaze: Secvențe deschise. 255

Capitolul XII. **Reacții în lanț**. 259

1. Principiul concentrațiilor staționare 259
2. Treaptă determinantă de viteză 262
3. Reacții în lanț liniar (simplu) 263
4. Exemple de reacții în lanț liniar 274
5. Reacții în lanț ramificat 286

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secţiunea a II-a

CINETICA REACŢIILOR CHIMICE ÎN SOLUŢIE

Capitolul XIII. **Generalităţi privind reacţiile chimice în soluţie** 307

1. Comparaţie între reacţiile în fază gazoasă şi fază lichidă . . 308
2. Comparaţie între parametrii cinetici ai reacţiilor chimice în diverşi solvenţi 312

Capitolul XIV. **Rolul ciocnirilor în cinetica reacţiilor din soluţie** 316

1. Ciocnirile în fază lichidă 316
2. Cinetica reacţiei din cuşca solventului, în lumina teoriei ciocnirilor 320

Capitolul XV. **Procese controlate de difuzie** 326

1. Ecuaţia lui Smoluchowski 326
2. Reacţia dintre două molecule în absenţa forţelor de distanţă mare 331
3. Reacţia dintre două particule în prezenţa forţelor de distanţă mare 334

Capitolul XVI. **Influenţa mediului. Solvatarea** 339

1. Tipuri de interacţii 340
2. Solvatarea ionilor 346
2.1. Solvatarea în soluţii apoase 347
2.2. Solvatarea în soluţii neapoase 350

Capitolul XVII. **Teoria stării de tranziţie aplicată la cinetica reacţiilor chimice în fază lichidă** 357

1. Suprafaţa de energie a reacţiilor chimice 357
2. Solvatarea complexului activat 363
3. Efecte de solvent la reacţiile dintre molecule neutre (presiunea internă) 370

Capitolul XVIII. **Reacţii între ioni** 375

1. Modele electrostatice pentru reacţiile între ioni 375
2. Valabilitatea ecuaţiei lui Brönsted-Bjerrum 385
3. Energia de activare şi energia liberă de activare la reacţiile interionice 392

Capitolul XIX. **Reacţii ion-dipol şi dipol-dipol. Efecte de solvent** 400

1. Interacţii electrostatice 400
1.1. Interacţia electrostatică între un ion şi un dipol 400
1.2. Interacţia electrostatică între doi dipoli 403
2. Modele electrostatice pentru calcularea coeficientului de activitate şi aplicaţiile lor 405
3. Influenţa polarităţii solventului asupra vitezei reacţiilor ce implică dipoli 416

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XX. Efectul presiunii externe asupra vitezei de reacție 422

1. Volumul de activare 422
2. Efectul presiunii asupra reacțiilor între ioni și ioni-dipoli 432
3. Parametrii de activare 439

Capitolul XXI. Reacții rapide 446

1. Adaptarea tehnicilor convenționale 446
2. Tehnici proprii reacțiilor rapide 451
2.1. Metode de curgere 451
2.2. Metode de relaxare chimică 456

Capitolul XXII. Cinetica și mecanismul reacțiilor complexe. 465

1. Reacții de substituție 466
1.1. Cinetica reacțiilor de substituție nucleofilă (SN_1, SN_2) . . . 467
1.2. Mecanismul unor reacții de substituție nucleofilă 473
2. Reacții cu transfer de electron și reacții de oxido-reducere 487
2.1. Generalități 487
2.2. Tipuri de mecanisme (transfer prin sfera exterioară și interioară) 491
2.3. Teorii privind reacțiile cu transfer de electron 495
2.3.1. Determinarea constantelor de viteză elementare după Marcus 498
2.3.2. Componentele energiei libere de activare 500
3. Reacții de polimerizare și policondensare 505
3.1. Mecanismul molecular 505
3.2. Mecanismul radicalar 508
3.3. Mecanismul ionic 514
4. Reacții cu transfer de proton 524
4.1. Cinetica și mecanismul reacțiilor cu transfer de proton 524
4.2. Rolul solventului în procesele cu transfer de proton 533
4.3. Efecte izotopice la procesele cu transfer de proton 540

Secțiunea a III-a

CATALIZA OMOGENĂ ȘI ENZIMATICĂ

Capitolul XXIII. Mecanisme de cataliză 545

1. Considerații generale 545
2. Mecanisme de cataliză 548
3. Autocataliza și inhibiția. Inducția 556

Capitolul XXIV. Cataliza acido-bazică 564

1. Corelări între constanta de viteză și aciditate 565
1.1. Cataliza acido-bazică specifică și generală 565
1.2. Mecanisme de cataliză acido-bazică 569
2. Ecuația lui Brönsted. 583
2.1. Viteza reacțiilor de cataliză acidă în soluții concentrate de acid 588
2.2. Cataliza nucleofilă 592

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXV. **Cataliza prin ioni metalici şi combinaţii coordinative** 595

1. Cataliza electrofilă prin ioni metalici 595
2. Cataliza reacţiilor redox prin ioni metalici 598
3. Cataliza prin complecşi ai metalelor de tranziţie 603

Capitolul XXVI. **Reacţii catalizate de enzime** 612

1. Consideraţii generale 612
2. Cinetica stării staţionare 614
2.1. Reacţii enzimatice cu un singur substrat 614
2.2. Inhibitorii reacţiilor cu un singur substrat 618
2.3. Tratarea generală a lui Straus şi Goldstein 622
2.4. Reacţii enzimatice cu două substrate (sau cu un substrat şi o coenzimă) 626
3. Cinetica stării tranziente 628

Capitolul XXVII. **Factorii care influenţează cinetica enzimatică. Tipuri de reacţii enzimatice** 632

1. Influenţa unor factori asupra cineticii enzimatice 632
1.1. Efectul de pH 632
1.2. Efectul tăriei ionice 638
1.3. Efectul temperaturii 639
1.4. Efectul presiunii 643
2. Analiza unor reacţii enzimatice 645

Capitolul XXVIII. **Relaţii semiempirice de corelare. Ecuaţiile liniare ale energiei libere** 657

1. Ecuaţii şi parametri de corelare 657
2. Principiul liniarităţii energiilor libere 664
3. Aspecte termodinamice ale ecuaţiei lui Hammett 675

Secţiunea a IV-a

CINETICA REACŢIILOR CU PARTICIPAREA FAZELOR SOLIDE

Capitolul XXIX. **Caracterizare generală a reacţiilor cu participarea fazelor solide** 684

1. Reacţiile cu participarea fazelor solide ca procese complexe 684
2. Clasificarea reacţiilor cu participarea fazelor solide 685
3. Formarea germenilor fazei noi. Aspecte termodinamice . . . 686

Capitolul XXX. **Cinetica reacţiilor de descompunere în sisteme solid-gaz** 689

1. Generalităţi 689
2. Cinetica formării şi creşterii germenilor 690
3. Nucleaţie polistadială; creştere liniară a germenilor . . . 694
4. Nucleaţie înlănţuită; creştere liniară a germenilor 695
5. Nucleaţie cu germeni ramificaţi ce interferă prin creştere 696
6. Creştere rapidă a germenilor, urmată de înglobarea germenilor şi acoperirea reciprocă a germenilor în creştere 698
7. Nucleaţie extrem de rapidă urmată de creşterea superficială a germenilor 702
8. Fenomenul de activare în cinetica descompunerii solidelor. . 703
9. Rolul difuziei componentei volatile prin stratul de substanţă descompusă 705

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXI. Cinetica oxidării metalelor 708

1. Generalităţi 708
2. Stadiile iniţiale ale oxidării 709
3. Straturi groase ale produsului de oxidare 710
4. Teoria oxidării parabolice 712
5. Cinetica formării straturilor subţiri şi ultrasubţiri ale fazei oxidate 720
6. Cinetica oxidării aliajelor 727
7. Relaţii epitaxiale dintre oxidul cristalin şi substratul metalic 733

Capitolul XXXII. Cinetica reducerii oxizilor metalici solizi 735

1. Generalităţi. Cinetica formală 735
2. Mecanisme de reducere 736

Capitolul XXXIII. Cinetica reacţiilor dintre corpuri solide 742

1. Generalităţi 742
2. Semnificaţia cinetico-corpusculară a constantei cinetice din legea parabolică 743
3. Cinetica reacţiilor dintre corpurile solide în amestecuri de pulberi 750

Secţiunea a V-a

ADSORBŢIA, CATALIZA ETEROGENĂ ŞI CINETICA REACŢIILOR CATALITICE ETEROGENE

Capitolul XXXIV. Generalităţi privind adsorbţia 757

1. Adsorbţia fizică. Chemosorbţia 757
2. Alte clasificări ale fenomenelor de adsorbţie 760
3. Exprimarea cantitativă a adsorbţiei 762
4. Ecuaţii de stare ale adsorbţiei 763

Capitolul XXXV. Izoterme de adsorbţie pe suprafeţe omogene fără interacţii laterale 764

1. Izoterma lui Langmuir. 764
2. Izoterme de adsorbţie fizică. Aplicaţii 769

Capitolul XXXVI. Izobare şi izostere de adsorbţie. 780

1. Izobare de adsorbţie. 780
2. Izostere de adsorbţie 782

Capitolul XXXVII. Căldura de adsorbţie 783

1. Generalităţi. Definiţii 783
2. Calculul căldurii de chemosorbţie 786
3. Variaţia căldurii de chemosorbţie cu gradul de acoperire a suprafeţei 793

Capitolul XXXVIII Cinetica adsorbţiei şi desorbţiei 805

1. Cinetica adsorbţiei şi desorbţiei pe suprafeţe omogene . . . 805

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

2. Cinetica adsorbției și desorbției în lumina teoriei complexului activat 807
3. Cinetica adsorbției pe suprafețe neomogene 809

Capitolul XXXIX. **Natura legăturii de chemosorbție** 814

1. Modele ale legăturii de chemosorbție pe metale 814
2. Teoria stratului limită, aplicată la chemosorbția pe semiconductori 817

Capitolul XL. **Teoria combinațiilor intermediare în cataliza eterogenă.** . . 822

1. Generalități privind teoria catalizei 822
2. Teoria combinațiilor intermediare 822

Capitolul XLI. **Teorii ale centrilor activi în cataliza eterogenă. Baza experimentală. Teoria lui Taylor** 826

Capitolul XLII. **Teoria multipleților** 828

1. Baza experimentală. Principiul corespondenței geometrice 828
2. Principiul corespondenței energetice 831
3. Aprecieri critice asupra teoriei multipleților 836

Capitolul XLIII. **Factorul geometric în cataliza eterogenă** 837

1. Influența dispersiei asupra activității catalitice. 838

Capitolul XLIV. **Teoria ansamblelor active** 841

1. Generalități 841
2. Baza experimentală 842
3. Teoria ansamblelor active 843

Capitolul XLV. **Teoriile suprafeței catalitice active și a suprasaturării.** . . . 849

1. Teoria suprafeței catalitice active 849
2. Teoria suprasaturării 850

Capitolul XLVI. **Teorii electronice ale catalizei eterogene (Factorul electronic în cataliza eterogenă)** 853

1. Factorul electronic în cataliza pe metale 853
2. Teoria electronică a catalizei pe semiconductori. 855
3. Interacții electronice locale 865

Capitolul XLVII. **Teoria stărilor de tranziție în cataliza eterogenă** 869

1. Generalități 869
2. Calculul constantei cinetice a unei reacții catalitice eterogene cu ajutorul teoriei stărilor de tranziție 869

Capitolul XLVIII. **Cinetica reacțiilor catalitice pe suprafețe omogene** 873

1. Generalități. Ecuații cinetice 873

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. Energiile de activare reală și aparentă ale reacțiilor catalitice. Relația dintre energiile de activare ale reacțiilor catalitică și necatalitică 884
3. Considerații critice privind cinetica reacțiilor catalitice în strat adsorbit ideal 887

Capitolul XLIX. **Cinetica reacțiilor catalitice în strat adsorbit real.** 890

1. Cinetica reacțiilor catalitice pe suprafețe neomogene . . . 890
2. Cinetica reacțiilor catalitice cu luarea în considerare a interacțiilor laterale 896
3. Efectul de compensare în cinetica reacțiilor catalitice eterogene 898

Capitolul L. **Reacțiile catalitice eterogene ca reacții complexe.** 902

1. Reacții singulare 902
2. Rețele de reacții 908
3. Grafuri în cinetica reacțiilor catalitice eterogene 911

Capitolul LI. **Fenomene de transfer de masă și termic în cinetica reacțiilor catalitice eterogene** 914

1. Transferul de masă și termic extern 914
2. Transferul de masă și termic intern. 920
3. Asocierea transferului de masă intern cu reacția chimică în condiții izoterme. 927
4. Asocierea transferului de masă intern cu transferul termic intern și cu reacția chimică 934
5. Influența transferului de masă intern asupra selectivității 937

Secțiunea a VI-a

CINETICA SISTEMELOR ÎN STARE NESTAȚIONARĂ

Capitolul LII. **Despre explozii** 943

1. Gradienți de temperatură în sisteme reactante 943
2. Explozia termică (autoaprinderea) 946
3. Explozii prin reacții în lanț 954
4. Explozii termice și prin reacții în lanț 956

Capitolul LIII. **Flăcări. Propagarea flăcării** 960

1. Aprindere. Surse și limite de aprindere 960
2. Profilul temperaturii și concentrațiilor în flacără 966
3. Propagarea flăcării 969
4. Stabilitatea, stingerea și forma flăcărilor 979

Capitolul LIV. **Despre detonații și propagarea detonației** 986

1. Descrierea detonației și a undei de detonație 986
2. Teoria detonației în fază gazoasă. 989

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Apendice I.	Factorii de transformare	995
Apendice II.		995
Apendice III.		996
Apendice IV.		997
Apendice V.	Regula produsului a lui Teller-Redlich	998
Apendice VI.		999
Apendice VII.		1003
Apendice VIII.	Determinanţii cinetici	1004
Apendice IX.		1006
Apendice X.		1007
Apendice XI.		1009
Apendice XII.	Principiul reversibilităţii microscopice	1010
Apendice XIII.	Deducerea statistică a izotermei lui Langmuir	1012
Apendice XIV.	Relaţia dintre momentul de dipol al corpusculelor adsorbite şi variaţia lucrului de extracţie la adsorbţie	1015
Apendice XV.	Izoterme şi călduri de adsorbţie pe suprafeţe neomogene	1015
Apendice XVI.	Deducerea formulei (XXXVII, 3—38)	1019
Apendice XVII.	Deducerea relaţiei (XLIV, 1—1)	1022
Abstract		1024

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE

Schimbarea — transformarea — este una din trăsăturile esențiale și permanente ale întregii existențe. Odată cu trecerea timpului se transformă nu numai lumea materială, ci și lumea spirituală — ideile, preferințele și moravurile oamenilor. Cuncta fluunt... *Încă din cele mai vechi timpuri, transformarea realității a inspirat poeții și a deșteptat curiozitatea filozofilor și oamenilor de știință.*

Întreaga lume materială este formată din structuri, *de diferite ordine. Așa-numitele particule ultime sînt organizate în structuri care constituie nucleele atomice și atomii, iar aceștia formează moleculele de diferite compoziții și mărimi. Moleculele se asociază în sisteme macrofizice pentru a constitui materia în stare gazoasă, solidă și lichidă. În volumul II, I cele trei stări de agregare ale materiei au fost considerate în condiții de echilibru, iar transformările în timp au fost limitate la stările staționare (vaporizare, fenomene de transport...) în care particulele constituente nu-și modifică constituția chimică.*

În lucrarea de față vom renunța la această cerință restrictivă și vom admite că între particule au loc reacții chimice, ba chiar vom pune această premisă pe primul plan. Prin aceasta intrăm într-un domeniu a cărui tratare teoretică implică dificultăți încă mai mari decît aceea a fenomenelor cinetice simple, de natură fizică, care ne sînt familiare.

Reacțiile — transformările — chimice reprezintă rearanjări ale atomilor care constituie moleculele, adică schimbări de structură. Transformările chimice pot avea loc repede sau încet, cu viteză mare sau mică. Ramura din chimia fizică care are ca obiect studiul vitezei și desfășurării reacțiilor chimice în legătură cu factorii care le determină sau influențează formează cinetica chimică. *Domeniul său este foarte întins: în afară de sinteza și fabricarea sutelor de mii de substanțe chimice, ea cuprinde transformările chimice care au loc în scoarța pămîntului, dezagregarea rocilor, corodarea metalelor și... subtilele fenomene biologice. Cinetica chimică este una din cele mai importante ramuri ale chimiei — sinonimă pentru unii, cu însăși chimia* [1]).

Reacțiile chimice pot avea loc în sisteme omogene, formate dintr-o singură fază sau în sisteme eterogene, constituite din două sau mai multe faze. La această împărțire a reacțiilor chimice corespunde împărțirea cineticii chimice în cinetica în sisteme omogene *și cinetica în* sisteme eterogene. *Prima cuprinde cinetica chimică în gaze, lichide sau soluții, iar a doua, cinetica chimică gaz-solid și solid-solid. Primelor două subdiviziuni le revine o importanță deosebită și vor forma obiectul cîte unei secțiuni, ultimele două vor fi grupate într-o singură secțiune.*

---

[1]) S. Claesoon, „Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics", Stockholm, 1967, p. 13.

Viteza şi modul de desfăşurare a transformărilor chimice sînt profund influenţate de substanţe specifice numite catalizatori. *Accelerarea reacţiilor chimice cu ajutorul catalizatorilor are nu numai importanţă teoretică, ci o deosebită valoare practică, economică.* Cataliza *proceselor chimice poate avea loc atît în sisteme omogene, cît şi eterogene. Pentru tratarea fenomenelor de cataliză sînt prevăzute alte două secţiuni, una pentru cataliza omogenă, iar cealaltă pentru cataliza eterogenă.*

În condiţiile obişnuite de temperatură, reacţiile chimice pot avea loc cu viteze foarte diferite. Viteza de reacţie se poate aprecia — provizoriu — prin timpul de înjumătăţire: *este timpul necesar pentru ca concentraţia iniţială a reactanţilor să se reducă la jumătate. Pentru* reacţiile încete, *timpul de înjumătăţire se poate coborî pînă la cîteva minute. Cu studiul reacţiilor încete se ocupă cinetica tradiţională, numită adesea „cinetica convenţională". Reacţiile al căror timp de înjumătăţire se reduce la fracţiuni de secundă (pînă la microsecunde) sînt denumite* reacţii rapide. *Pentru* cinetica reacţiilor rapide, *care în ultimele decenii a luat un mare avînt, este rezervată de asemenea o secţiune din această lucrare.*

În sfîrşit, dată fiind importanţa practică a aprinderii, combustiei şi exploziei, ele urmează să fie tratate în cadrul unei secţiuni aparte.

Studiile de cinetică chimică au început la mijlocul secolului trecut prin caracterizarea vitezei de reacţie ca funcţie de concentraţie şi temperatură. Primele măsurători cinetice au fost efectuate de Wilhelmy[1]*, în 1850, asupra vitezei de inversiune a zaharozei. El a ajuns la rezultatul important că viteza de reacţie este în orice moment proporţională cu concentraţia momentană a zaharozei. La concluzie asemănătoare au ajuns Berthelot şi St. Gilles*[2] *studiind reacţia dintre alcoolul etilic şi acidul acetic: viteza de reacţie este în acest caz proporţională cu produsul concentraţiilor reactanţilor.*

În 1865 — 1867 Harcourt şi Esson[3] *au publicat rezultatele obţinute în studiul cinetic al reacţiei dintre permanganatul de potasiu şi acidul oxalic, prin care s-au abordat pentru prima dată reacţiile succesive. Cam în acelaşi timp, Guldberg şi Waage*[4] *au arătat că legea echilibrului chimic poate fi dedusă din consideraţii cinetice, ca rezultat a două reacţii opuse.*

Un moment important în dezvoltarea cineticii chimice a marcat Arrhenius[5] *prin ecuaţia care îi poartă numele, din care decurge influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie. Secolul trecut se încheie cu lucrările lui Bodenstein*[6]*, prin care s-au pus baze experimentale cineticii chimice în gaze, după ce bazele teoretice fuseseră formulate de van't Hoff*[7]*.*

Începînd cu secolul al XX-lea, direcţia clasică de abordare a problemelor de cinetică chimică este dezvoltată şi îmbogăţită cu noi idei şi tehnici experimentale. Se începe totodată fundamentarea teoretică a legilor şi datelor din

---

[1] L. Wilhelmy, *Pogg. Ann.*, **81**, 413, 499 (1850).

[2] M. Berthelot, L. P. St. Gilles, *Ann. Chim. et Phys.*, (3), 63, 385 (1862).

[3] A. V. Harcourt, W. Esson, *Proc. Roy Soc.*, 14, 470 (1865); *Phil. Trans.*, 156, 193 (1866); 137, 117 (1867).

[4] C. M. Guldberg, P. Waage, „Études des affinités chimiques", Oslo, 1867, vol. I, 1, p. 49.

[5] S. Arrhenius, *Z. phys. Chem.*, 4, 226 (1889).

[6] M. Bodenstein, *Z. phys. Chem.*, 13, 56 (1894); 22, 1 (1897); 29, 147 (1899).

[7] J. H. van't Hoff, „ Études de dynamique chimique", Amsterdam, 1884.

cinetica chimică, luînd în considerare starea de mişcare a moleculelor reactanţilor şi a atomilor din molecule. Trautz[1]*), W. C. Mc Lewis*[2]*) şi Hinshelwood*[3]*) pun bazele teoriei reacţiilor chimice elementare prin ciocniri între moleculele reactanţilor, dezvoltată în continuare de Rice, Ramsperger*[4]*), Kassel*[5]*) şi Slater*[6]*) pentru reacţii monomoleculare. Un alt moment important îl constituie* Teoria complexului activat sau a stării de tranziţie, *care de peste 30 de ani domină cinetica chimică*[7]*) ; ca protagonist al acestei teorii s-a afirmat H. Eyring.*

Odată cu reacţiile izolate, progrese mari a făcut cunoaşterea reacţiilor complexe, simultane, dintre care o importanţă deosebită revine reacţiilor în lanţ, descoperite de Bodenstein[8]*). Mecanismul lor a fost stabilit de Nernst*[9]*). Un stadiu important din dezvoltarea teoriei reacţiilor în lanţ o constituie descoperirea reacţiilor în lanţuri ramificate, datorată lui Semenov*[10]*) şi Hinshelwood*[11]*).*

În anii din urmă atenţia începe să se mai îndepărteze de orientarea clasică în care viteza de reacţie este privită ca funcţie de concentraţie şi temperatură, pentru a se concentra asupra evenimentului reactiv la nivel molecular. Această orientare constituie aşa-numita „dinamică de reacţie"[12]*).*

„Cinetica chimică... include ca un caz particular cataliza. *Toate problemele catalizei (inclusiv problema alegerii catalizatorilor) se reduc la problemele fundamentale ale cineticii chimice, adică la stabilirea reacţiilor chimice elementare care stau la baza unui proces global şi găsirea legii desfăşurării în timp a acestuia"*[13]*).*

Fenomenele catalitice au putut fi observate încă din prima jumătate a secolului trecut. Deja Berzelius[14]*) a emis părerea că în aşa-numitele reacţii* catalizate *viteza de reacţie este influenţată graţie prezenţei unor substanţe, numite* catalizatori. *O definiţie adecvată, în terminologia modernă, a fost dată catalizatorilor de Ostwald*[15]*) în 1895. Şapte ani mai tîrziu*[16]*) el a propus o altă definiţie, unanim adoptată : „Catalizatorul este o substanţă care modifică*

---

[1]) M. Trautz, *Z. anorg. Chem.*, 96, 1 (1912).
[2]) W. C. Mc. Levis, *J. Chem. Soc.*, , 113, 417 (1918).
[3]) C. N. Hinshelwood,, „Reaktionskinetik gasförmiger Systeme", traducere din l. engleză, Leipzig, 1928, p. 40.
[4]) O. K. Rice, H. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 1617 (1927.)
[5]) L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.*, 32, 225, 1065 (1928).
[6]) N. B. Slater, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 36, 56 (1939).
[7]) S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, „The theory of Rate Processus", New York, London, 1941.
[8]) M. Bodenstein, *Z. phys. Chem.*, 85, 329 (1913).
[9]) W. Nernst, *Z. Elektrochem.*, 24, 335 (1912).
[10]) N. N. Semenov, *Z. phys. Chem.*, B. 2, 161 (1929) ; „Ţepniie Reakţii", Leningrad, 1924.
[11]) C. N. Hinshelwood, A. T. Williamson, „The Reactions between Hydrogen and Oxigen", London, New York, 1934.
[12]) H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, „Physical Chemistry", New York, San Francisco, London, 1974, vol. VI, A. Kinetics of Gas Reactions, p. 983. Capitolul întocmit de G. C. Polanyi şi J. L. Schreiber.
[13]) S. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, „Himiceskaia Kinetika i Kataliz", Moskwa, 1961, p. 3.
[14]) J. J. Berzelius, *Jber. Chem. Untersuch. Amt, Hannover*, 15, 237 (1836).
[15]) W. Ostwald, Chemische Betrachtungen, Aula. 1895. nr. 1.
[16]) W. Ostwald, *Phys. Z.*, 3, 313 (1902).

viteza unei reacţii chimice fără a apărea între produşii finali de reacţie". Ulterior, au fost propuse şi alte definiţii pentru catalizatori [1]).

Catalizatorii şi reacţiile catalizate sînt obişnuit împărţiţi în trei grupe: reacţii catalizate omogen, reacţii catalizate eterogen şi reacţii în lanţ catalizate. Prima grupă cuprinde reacţii catalizate care decurg prin cîteva trepte omogene simple la care pot lua parte, ca intermediari, molecule, ioni sau radicali. O importantă subdiviziune a acestei grupe o formează reacţiile în soluţii, catalizate de acizi şi baze. Reacţiile catalizate de acizi, în soluţii apoase, au fost utilizate în trecut pentru urmărirea cinetică a reacţiilor chimice. Ostwald[2]), *analizînd datele existente pe atunci despre hidroliza acetatului de metil şi a zaharozei în soluţii normale de acizi, a arătat că viteza de reacţie, pentru aceeaşi concentraţie de reactant, este o funcţie crescătoare de conductibilitate electrică a acizilor. După apariţia teoriei disocierii electrolitice, această comportare a fost atribuită concentraţiei hidrogen-ionilor, consideraţi agenţi ai fenomenului de cataliză acidă.*

Numeroase cercetări au fost efectuate în secolul al XX-lea privind mecanismul catalizei acido-bază. Descrierea lor şi rezultatele obţinute formează cuprinsul unor importante lucrări monografice [3]). *Progrese importante a făcut studiul acţiunii catalitice a ionilor complecşi şi a ionilor metalici* [4]), *care în cataliza acido-bază se comportă ca acizi Lewis.*

Enzimele formează o clasă de catalizatori pentru reacţiile din materia vie. Numărul enzimelor cunoscute este foarte mare. În 1958, acest număr[5]) *trecea de 650. Comparativ cu alţi catalizatori pentru reacţii în mediu omogen, enzimele sînt catalizatori de neîntrecută eficienţă. Primele studii de cinetică a reacţiilor enzimale au fost efectuate de Henri* [6]) *şi Brown*[7]) *asupra hidrolizei zaharozei în prezenţa invertazei din drojdia de bere. Au urmat apoi studiile lui Michaelis şi Menten* [8]) *asupra reacţiilor hidrolitice care implică un intermediar complex. Briggs şi Haldane* [9]) *au dezvoltat, pentru aceleaşi sisteme, metoda stării staţionare. Au urmat apoi cercetări în lumina unor scheme mai complicate pentru reacţii intermediare, studii asupra eficienţei enzimelor*[10]), *influenţei temperaturii, vitezei reacţiilor enzimatice.*

În cataliza eterogenă, o reacţie chimică este accelerată prin prezenţa unei interfeţe între două faze. Pentru reacţiile dintre gaze sau gaze şi lichide, suprafeţele solide sînt deosebit de importante pentru cataliza eterogenă. În secolul al XIX-lea, explicarea catalizei eterogene se baza pe două teorii generale. În cadrul uneia din acestea, se postula formarea unui compus intermediar între reactant şi masa catalizatorului care se putea descompune sau putea reacţiona cu un alt reactant pentru a da produşi de reacţie şi a regenera catalizatorul. După o altă teorie, formulată de Faraday[11]), *reactanţii*

[1]) R. P. Bell, „Acid — Base Catalysis", London, 1941.
C. N. Hinshelwood, „The Structure of Physical Chemistry", London, 1951, p. 398.
[2]) W. Ostwald, *J. prakt. Chem.*, 30, 39 (1884).
[3]) L. P. Hammett, „Physical Organic Chemistry", New York, 1940; C. K. Ingold, „Structure and Mechanism in Organic Chemistry", London, 1953", Chap. XIV.
[4]) F. Basolo, R. G. Pearson, „Mechanisms of Inorganic Reactions", New York, London, 1958, p. 303, 332.
[5]) M. Dixon, E. G. Webb, „Enzymes", London, 1958.
[6]) V. C. Henri, *C. r. Acad. Sci., Paris*, 133., 891 (1901); 135, 916 (1903).
[7]) A. J. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1902, p. 873.
[8]) L. Michaelis, M. L. Menten, *Biochem. Z.*, 49, 333 (1913).
[9]) G. I. Briggs, J. B. S. Haldane, *Biochem. J.*, 19, 338 (1925).
[10]) K. J. Laidler, „The Chemical Kinetics of Enzimes Actions", London, 1958.
[11]) M. Faraday, *Phil. Trans.*, 114, 55 (1834).

sînt atraşi de suprafaţa solidă la care ei aderă; reacţia are loc în stratul aderent. Această imagine cu două stadii, cuprinzînd adeziunea şi combinarea reactanţilor, a fost denumită de Mitscherlich [1]), acţiune de contact.

În a doua jumătate a secolului trecut, tratarea teoretică a catalizei eterogene a trecut pe planul al doilea, cercetările fiind consacrate aplicaţiilor practice ale catalizatorilor. Acestea însă au contribuit foarte puţin la cunoaşterea lor teoretică. O cotitură s-a produs în abordarea catalizei eterogene în urma lucrărilor lui Langmuir [2]) *prin care se recunoştea că intermediarii din reacţiile catalizate sînt compuşi formaţi pe suprafaţa solidului prin* chemosorbţia *reactanţilor. În felul acesta studiul reacţiilor de cataliză eterogenă a fost legat de studii de chemosorbţie, viteza lor fiind determinată de viteza de dispariţie a reactantului din faza gazoasă sau de viteza de expulzare a produşilor de pe suprafaţa catalizatorului. În anii care au urmat, studiul chemosorbţiei a luat un mare avînt. Au fost elaborate tehnici experimentale pentru a obţine suprafeţe solide curate, pentru măsurarea căldurii de chemosorbţie şi urmărirea vitezei de adsorbţie. După valorile acestei viteze, au putut fi deosebite chemosorbţii rapide* [3]) *şi chemosorbţii încete. Viteza acestora din urmă ascultă de ecuaţia lui Elovici* [4]), *a cărei interpretare a format obiectul mai multor lucrări* [5]).

Privitor la desfăşurarea reacţiilor catalizate eterogen au fost imaginate mai multe mecanisme. În mecanismul Langmuir — Hinshelwood [6]) *se presupune că reacţiile de suprafaţă controlează viteza de reacţie, procesele de adsorbţie şi desorbţie fiind în echilibru. Cele mai multe reacţii care au loc după acest mecanism se petrec la temperaturi ridicate. Între 1930—1940 au fost studiate reacţii care decurg la temperaturi joase, dintre care conversia orto-parahidrogen. Pentru această reacţie şi pentru reacţia de schimb* H_2—D_2, *Bonhoeffer şi Farkas* [7]) *au sugerat un mecanism prin care hidrogenul este adsorbit ca atomi, fenomen urmat de conversie sau schimb. Rideal* [8]) *a presupus că reacţia are loc între atomii chemosorbiţi şi moleculele* H_2 *adsorbite pe catalizator prin forţe van der Waals. Mecanismul este denumit de* interacţie chemosorbţie van de Waals (*v. C. I*). *Au fost propuse şi alte mecanisme pentru reacţiile catalizate eterogen, inspirate din comportarea lor cinetică* [9]).

În reacţiile în lanţ, rolul catalizatorului constă în creşterea vitezei de iniţiere a lanţului sau a vitezei de producere a centrelor în stadiul de ramificare [10]). *În polimerizările în prezenţa catalizatorilor Ziegler, catalizatorul poate afecta şi propagarea lanţului.*

---

[1]) E. Mitscherlich, *Liebigs Ann.*, *44*, 186 (1842).

[2]) I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 6, 79 (1915); *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1139 (1915).

[3]) B. M. W. Trepnel, „Chemisorption, " London, 1955.

[4]) S. Roginski, Z. Zeldovici, *Acta phys. chim. URSS*, 1, 595 (1934). Y. S. Elovici, G. M. Jabrova, *Zhur. fiz. Khim.*, 13, 1761, 1775 (1939).

[5]) P. M. Grundy, F. C. Tompkins, „Chemosorption", London, 1957.

[6]) I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.*, 17, 607 (1921).
C. N. Hinshelwood, „The Kinetics of Chemical Change", Oxford, 1940.
G. M. Schwab, „Catalysis", London, 1937.

[7]) K. F. Bonhoeffer, A. Farkas, *Z. phys. Chem.*, B 12, 231 (1931).

[8]) E. K. Rideal, „Sabatier Lecture". *J. Soc. Chem. Ind.*, 62, 335 (1943).

[9]) O trecere în revistă a acestor mecanisme: W. G. Frankenburg, „Catalysis", vol. III, New York, 1955.

[10]) N. N. Semenov, „Chemical Kinetics and Chain Reactions", London, 1935; „Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity", vol. I, II, London, 1958.

O importantă trăsătură a reacțiilor în lanț constă în diminuarea vitezei de reacție prin adsorbție de inhibitori. Aceștia pot acționa fie prin otrăvirea catalizatorilor, fie prin îndepărtarea centrilor activi din lanț.

Această sumară privire retrospectivă arată, odată cu importanța domeniului, mulțimea și diversitatea problemelor pe care le ridică cinetica chimică. La acestea se mai adaugă subtilitatea fenomenelor cinetice. În opera sa „Mecanica statistică", Tolman [1]) *se exprima astfel :*

„Problema vitezelor de reacție este probabil mai aproape de inima celor mai mulți chimiști decît orice altceva din întreaga lor activitate. Vitezele reacțiilor sînt factorii care determină producția, costurile și posibilitățile și teoria lor se va supune în cele din urmă tratării științifice. Oricum, acest drum este lung și călătorul nu trebuie să se oprească". Lung este drumul și pentru cei ce voiesc să străbată și să cunoască acest vast domeniu. Dar ... Labor omnia vincit improbus.

[1]) R. C. Tolman, „Statistical Mechanics", London, 1927.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea I

CINETICA CHIMICĂ ÎN SISTEME GAZOASE

Capitolul I

REACȚII ELEMENTARE (IZOLATE) ȘI REACȚII SIMULTANE. ECUAȚII CINETICE. MOLECULARITATE ȘI ORDIN DE REACȚIE

Majoritatea reacțiilor chimice nu se efectuează prin transformarea nemijlocită a reactanților în produși de reacție ci prin parcursul mai multor *trepte* sau *stadii*. Astfel, reacția, în aparență simplă, de formare a fosgenului:

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

nu se petrece după ecuația chimică prin care este curent reprezentată ci printr-o *secvență* de trepte:

$$Cl_2 \rightleftarrows 2\ Cl$$

$$Cl + CO \rightleftarrows COCl$$

$$COCl + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2 + Cl$$

în care apar *intermediari* reactivi cum sînt atomii de clor și radicalii COCl. Treptele sînt în general reprezentate prin *reacții simple — paralele* (simultane) și *consecutive* — la care nu participă mai mult de două particule (atomi, molecule). Totalitatea treptelor prin care se desfășoară o reacție constituie *mecanismul* sau *modelul cinetic* al reacției. Determinarea mecanismului de reacție și a desfășurării sale în timp formează, în esență, obiectul cineticii chimice.

Intermediarii pot fi molecule, ioni sau radicali. Unii prezintă reactivitate, concentrație și durabilitate comparabile cu ale reactanților și produșilor de reacție: sînt intermediarii *stabili*. Un astfel de intermediar este formaldehida CH_2O care ia naștere la oxidarea metanului. Există însă și intermediari cu mult mai reactivi decît aceștia, prezenți numai în concentrații reduse și cu o viață cu mult mai scurtă decît reactanții. Acești intermediari labili sînt numiți, obișnuit, *centri activi*. În reacția de formare a fosgenului, atomii de clor și radicalii COCl reprezintă centrii activi.

Vom arăta mai tîrziu că chiar și reacțiile simple cum este formarea acidului iodhidric din elemente:

$$I_2 + H_2 \rightarrow 2\ HI$$

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

trec printr-un intermediar specific:

$$\begin{matrix} I \ldots H \\ \vdots \quad \vdots \\ H \ldots I \end{matrix}$$

numit *stare de tranziție*, care nu poate fi izolat, din care iau naștere apoi produșii de reacție.

Treptele considerate la formarea fosgenului reprezintă *reacții elementare*, caracterizate printr-un singur act cinetic, ireductibil, oglindit exact în ecuația stoechiometrică corespunzătoare. Între reactanții și produșii de reacție ai unui act cinetic ireductibil nu pot exista alți intermediari în afara stării de tranziție.

Pe lîngă reacțiile elementare care apar ca trepte în desfășurarea reacțiilor complexe, cum este formarea fosgenului, există reacții elementare de sine stătătoare. Așa sînt, spre exemplu, izomerizarea ciclopropanului:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 — CH_2 \end{matrix} \rightarrow H_3C - CH = CH_2$$

cu formare de propilenă, descompunerea acidului iodhidric în elemente:

$$2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$$

oxidarea oxidului azotic:

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

și altele. Reacțiile elementare de acest fel sînt numite de asemenea *reacții izolate*. Studiul reacțiilor izolate prezintă o importanță deosebită deoarece rezultatele și concluziile sale pot fi utilizate la abordarea și caracterizarea treptelor elementare care formează mecanismul reacțiilor complexe. Înainte însă de a trece la studiul reacțiilor izolate ne vom opri asupra definiției vitezei de reacție și a primei legi fundamentale din cinetica chimică.

1. VITEZA DE REACȚIE. LEGEA FUNDAMENTALĂ DIN CINETICA CHIMICĂ

Reacțiile chimice pot fi efectuate în sisteme închise sau deschise. Se numește *sistem închis* un sistem în care nu au loc schimburi de masă cu exteriorul. Într-un asemenea sistem, produșii de reacție, intermediarii și cantități descrescătoare de reactanți rămîn în cadrul sistemului, pînă la terminarea procesului chimic. Cantitatea unui component al sistemului închis nu poate varia decît în urma unei transformări chimice, iar cantitatea totală din fiecare element chimic prezent în sistem rămîne invariabilă pe toată durata procesului.

Sistemele în care au loc schimburi de masă cu exteriorul sînt numite *sisteme deschise*. Un exemplu simplu de sistem deschis este reprezentat printr-un reactor în care se introduce cu o viteză determinată, amestec reactant și se evacuează simultan o cantitate echivalentă din produșii de reacție.

Să considerăm acum o reacție chimică de forma generală :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots \rightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots + \nu'_i A'_i + \ldots \qquad (I, 1-1)$$

în care $A_1, A_2, \ldots A_i \ldots$ reprezintă reactanții, iar $A'_1, A'_2 \ldots A'_i \ldots$ produșii de reacție; $\nu_1, \nu_2 \ldots, \nu'_1, \nu'_2 \ldots$ sînt coeficienții stoechiometrici. Ecuația (I, 1—1) mai poate fi scrisă sub forma

$$\sum \nu_i A_i = \sum \nu'_i A'_i \qquad (I, 1-2)$$

sau

$$\sum \nu_i A_i = 0, \qquad (I, 1-3)$$

în care indicele i se referă atît la reactanți cît și la produșii de reacție cu condiția ca valorile coeficienților stoechiometrici ai reactanților să fie considerate negative, deoarece aceștia se consumă în reacție, iar ale coeficienților stoechiometrici ai produșilor de reacție, pozitive fiindcă aceștia se formează în reacție. Ecuația (I, 1—1) mai poate fi scrisă sub forma echivalentă

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots \rightarrow \text{Produși} \qquad (I, 1-4)$$

care reprezintă participanții esențiali la procesul cinetic. Spre exemplu, pentru reacția de oxidare a oxidului azotic, ecuațiile (I, 1—1) și (I, 1—3) iau formele particulare :

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

$$2\,NO_2 - 2\,NO - O_2 = 0$$

în care $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$, $\nu'_1 = 2$ iar ceilalți coeficienți stoechiometrici, $\nu_3, \ldots \nu'_2 \ldots$ sînt egali cu zero.,

Fie n_i cantitatea, exprimată în moli, a reactantului A_i din ecuația chimică (I, 1—1), într-un moment din desfășurarea procesului chimic; fie dn_i cantitatea din A_i care reacționează în intervalul elementar de timp dt, imediat următor. Dacă V este volumul sistemului, *viteza de reacție în raport cu reactantul* A_i este dată de expresia :

$$-\frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt} \qquad (I, 1-5)$$

și reprezintă variația cantității de reactant în unitatea de timp, pe unitatea de volum. Semnul minus indică scăderea cantității de reactant, în urma intrării acestuia în reacție.

La fel, *viteza de reacție în raport cu produsul de reacție* A'_i este definită prin relația :

$$\frac{1}{V}\frac{dn'_i}{dt}, \qquad (I, 1-6)$$

în care dn'_i reprezintă cantitatea produsului A'_i rezultată în intervalul de timp dt.

Viteza de reacţie poate fi definită în raport cu oricare reactant sau produs de reacţie deoarece între diferitele expresii ale vitezei astfel obţinute există relaţii simple care pot fi deduse din valorile coeficienţilor stoechiometrici. În adevăr, fie dn_1, dn_2,... dn_i ... cantităţile din reactanţii A_1, A_2,...A_i... care intră în reacţie în intervalul de timp dt şi dn'_1, dn'_2... ... dn'_i... cantităţile produşilor A'_1, A'_2...A'_i... care apar în acelaşi interval de timp. Deoarece între dn_i şi dn'_i există rapoarte stoechiometrice, rezultă:

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \ldots = -\frac{dn_i}{\nu_i} = \ldots = \frac{dn'_1}{\nu'_1} =$$

$$= \frac{dn'_2}{\nu'_2} = \ldots = \frac{dn'_i}{\nu'_i} = \ldots, \qquad \text{(I, 1—7)}$$

valorile coeficienţilor stoechiometrici ai reactanţilor urmînd să fie considerate negative. Viteza globală de reacţie poate fi deci exprimată prin oricare din relaţiile:

$$-\frac{1}{V}\frac{dn_1}{\nu_1 dt} = \ldots = \frac{1}{V}\cdot\frac{dn_i}{\nu_i dt}\ldots = \frac{1}{V}\frac{dn'_1}{\nu' dt}\ldots$$

$$\ldots = \frac{1}{V}\frac{dn'_i}{\nu'_i dt}\ldots \qquad \text{(I, 1—8)}$$

Pentru sisteme închise, volumul V rămîne constant, iar rapoartele $\frac{n_i}{V}$ şi $\frac{n'_i}{V}$ reprezintă concentraţiile reactanţilor c_i şi produşilor de reacţie c' în momentul considerat t şi cîturile $\frac{dn_i}{V}$ şi $\frac{dn'_i}{V}$, variaţiile de concentraţie corespunzătoare dc_i, dc'_i. În urma introducerii concentraţiilor, expresia vitezei de reacţie pentru un sistem închis devine:

$$\ldots - \frac{dc_i}{\nu_i dt} = \ldots = \frac{dc'_i}{\nu'_i dt}\ldots \qquad \text{(I, 1—9)}$$

Pentru sisteme deschise al căror volum variază în decursul reacţiei, ecuaţia (I, 1—1) ia forma

$$-\frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = -\frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt} + \frac{n_i}{V^2}\frac{dV}{dt} = -\frac{dc_i}{dt} + \frac{c_i}{V}\frac{dV}{dt} \qquad \text{(I, 1—10)}$$

La reacţiile care au loc în fază gazoasă:

$$P_i V = n_i RT,\ P_i = \frac{n_i}{V} RT = RT\, c_i$$

și în locul concentrațiilor c_i se pot introduce presiunile parțiale P_i. Atunci, cîtul diferențial $\frac{dc_i}{dt}$ devine:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{RT}\frac{dP_i}{dt}. \qquad (I, 1-11)$$

În definițiile de mai sus s-a atribuit un rol deosebit unuia din termenii reacției (reactant, produs de reacție) în raport cu care s-a definit viteza de reacție. Preferința pentru unul din termeni poate fi uneori justificată. Astfel, dacă oxidarea oxidului azotic se face cu aer, există motive valabile ca atenția să se concentreze asupra evoluției concentrației oxidului azotic care, spre deosebire de aer, are o reală valoare economică. În acest caz este firesc ca viteza de reacție să se raporteze la acest reactant.

Este de dorit însă ca definiția vitezei de reacție să fie eliberată de o asemenea discriminare a termenilor. În acest scop se introduce *avansul* elementar de reacție $d\lambda$, definit prin valoarea comună a rapoartelor din (I, 1—7):

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \ldots = -\frac{dn_i}{\nu_i} = \ldots \frac{dn_1'}{\nu_1'} =$$

$$= \frac{dn_2'}{\nu_2'} = \ldots = \frac{dn_i'}{\nu_i'} = \ldots = d\lambda. \qquad (I, 1-12)$$

Expresia vitezei de reacție (I, 1—3) devine acum:

$$v_\lambda = \frac{1}{V}\frac{d\lambda}{dt}. \qquad (I, 1-13)$$

Forma diferențială a avansului de reacție:

$$d\lambda = -\frac{dn_i}{\nu_i}$$

poate fi înlocuită printr-un avans finit λ_i, integrînd această expresie între n_i^0 și n_i:

$$\lambda_i - \lambda_i^0 = -\frac{1}{\nu_i}\int_{n_i^0}^{n_i} dn_i.$$

Cum $\lambda_i^0 = 0$, deoarece corespunde momentului inițial cînd $n_1 = n_1^0$, rezultă:

$$\lambda_i = \frac{n_i^0 - n_i}{\nu_i}, \qquad (I, 1-14)$$

unde coeficientul stoechiometric ν_i urmează să fie contat pozitiv.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înlocuind cantităţile $\frac{n_i}{V}$ prin concentraţiile corespunzătoare, din (I, 1—9) se obţine relaţia :

$$\ldots = -\frac{dc_i}{\nu_i\, dt} = \ldots = \frac{dc_i'}{\nu_i' dt} = \ldots = \frac{d}{dt}\left(\frac{\lambda}{V}\right).$$

Punînd $\frac{\lambda}{V} = x$, expresia vitezei de reacţie ia forma :

$$v_x = \frac{dx}{dt} \qquad \text{(I, 1—15)}$$

Împărţind ecuaţia (I, 1—14) prin V şi ţinînd seamă de expresia mărimii x_i, rezultă :

$$x_i = \frac{c_i^0 - c_i}{\nu_i} \qquad \text{(I, 1—16)}$$

Mărimea x_i reprezintă *variabila de conversie*, iar $c_i^0 - c_i$, *coborîrea* sau *diminuarea* de concentraţie a reactantului A_i.

În locul avansului de reacţie care este mărime extensivă se pot introduce variabile intensive. Fie, în acest scop, n_l numărul de moli din reactantul care, în momentul iniţial se găseşte în cantitatea cea mai mică, numit *reactant limitativ*. Din (I, 1—16) se obţine relaţia :

$$c_l = c_l^0 - \nu_i\, x_i.$$

Valoarea maximă a avansului de reacţie corespunzînd la $c_l = 0$, rezultă :

$$c_l^0 - \nu_i\, x_{i\max} = 0, \qquad c_l^0 = \nu_i\, x_{i\max}.$$

Se numeşte *grad de conversie* sau simplu *conversie*, raportul α definit prin relaţia :

$$\alpha = \frac{x_i}{x_{i\max}}. \qquad \text{(I, 1—17)}$$

Ţinînd seama de această definiţie, rezultă din ecuaţiile precedente :

$$\alpha = 1 - \frac{c_i}{c_i^0}. \qquad \text{(I, 1—18)}$$

Raportul $\frac{c_i}{c_i^0}$ poate fi înlocuit, evident, prin $\frac{n_i}{n_i^0}$.

Experienţa a arătat că viteza de reacţie v depinde de concentraţiile reactanţilor, de temperatură şi de natura catalizatorilor prezenţi. În

absența acestora, expresia vitezei v:

$$v = F(c_1, c_2, \ldots c_i, \ldots T) \qquad \text{(I, 1—19)}$$

depinzînd numai de concentrații și temperatură poate fi factorizată:

$$v = F_c(c_1, c_2, \ldots c_i \ldots) F_T(T)$$

F_c fiind acum o funcție numai de concentrații iar F_T numai de temperatură. În acest capitol vom considera numai funcția F_c, dependența vitezei v de temperatură urmînd să fie reluată ulterior.

Partea din cinetica chimică care are ca obiect studiul influenței concentrației reactanților asupra vitezei de reacție este numită *cinetică formală*. Pentru reacția chimică generală (I, 1—1), *ecuația fundamentală* din cinetica formală este:

$$v = k_v c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i} \ldots \qquad \text{(I, 1—20)}$$

$c_1, c_2, \ldots c_i \ldots$ fiind concentrațiile reactanților $A_1, A_2, \ldots A_i \ldots$ la momentul considerat. Constanta de proporționalitate k_v se numește *constantă* (coeficient) *de viteză* sau *constantă cinetică* și reprezintă viteza de reacție pentru concentrații ale reactanților egale cu unitatea.

Exponentul ν_i este numit *ordin parțial de reacție* în raport cu reactantul A_i și la fel se definesc ordine de reacție în raport cu fiecare reactant. Suma $\sum \nu_i = \nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_i + \ldots$ se numește la rîndul său, *ordin total de reacție.*

În cazul reacțiilor izolate, exponenții ν_i sînt chiar coeficienții stoechiometrici cu care reactanții figurează în ecuațiile chimice. Astfel, la oxidarea oxidului azotic

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

viteza de reacție v este dată de ecuația:

$$v = k\, c_1^2\, c_2, \qquad \text{(I, 1—21)}$$

c_1 fiind concentrația oxidului azotic iar c_2, a oxigenului. Reacția este de ordinul 2 în raport cu oxidul azotic și de ordinul 1 în raport cu oxigenul; ordinul total de reacție este egal cu 3. Coeficienții stoechiometrici indicînd numărul moleculelor de reactanți care iau parte la transformare, reacția de mai sus este bimoleculară în raport cu NO, monomoleculară (unimoleculară) în raport cu O_2 și trimoleculară în total. La reacțiile izolate ordinul de reacție este deci identic cu molecularitatea.

Pentru reacțiile complexe, ordinul de reacție nu coincide cu molecularitatea rezultată din ecuația stoechiometrică. Formarea fosgenului, spre exemplu

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

decurge cinetic cu viteza dată de expresia

$$v = k\, c_1\, c_2^{3/2} \qquad \text{(I, 1—22)}$$

în care c_1 este concentrația oxidului de carbon, iar c_2 a clorului. În raport cu Cl_2, ordinul de reacție este fracționar și nu coincide cu coeficientul stoechiometric din ecuația chimică. Ordinul total de reacție 5/2 este de asemenea fracționar.

Dacă molecularitatea unei reacții chimice este invariabil determinată de ecuația sa stoechiometrică, ordinul de reacție variază după condițiile în care se desfășoară transformarea. Astfel, în oxidarea oxidului azotic în prezența unui mare exces de oxigen, concentrația acestuia rămîne practic invariabilă și poate fi inclusă în constanta cinetică ordinul total de reacție se reduce la ordinul parțial în raport cu NO. Are loc o *degenerare a ordinului de reacție.* Constanta cinetică în care este inclusă concentrația reactantului în exces devine însă o constantă aparentă.

În reacția de formare a fosgenului, utilizînd de asemenea un exces de CO, ordinul total de reacție se reduce la ordinul parțial în raport cu reactantul Cl_2 care este egal cu 3/2.

În cele ce urmează, ecuația fundamentală (I, 1—20) va fi particularizată și aplicată sistematic la studiul cinetic al reacțiilor izolate.

2. REACȚII MONOMOLECULARE (DE ORDINUL 1)

În reacțiile *monomoleculare*, actul elementar cinetic constă din transformarea unei singure molecule A_1 de reactant, în produși de reacție:

$$A_1 \rightarrow \text{Produși}$$

Ecuația cinetică diferențială se obține făcînd în (I, 1—20) $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = \nu_3 = \ldots = \nu_i = \ldots = 0$. Dacă c_1 este concentrația reactantului în momentul t, viteza de reacție este $-\frac{dc_1}{dt}$ și ecuația (I, 1—20) ia forma simplă

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_1. \qquad \text{(I, 2—1)}$$

Așa cum era de așteptat, reacția este totodată de ordinul 1.

Procedînd la separarea variabilelor și integrînd, rezultă:

$$k_1 t = -\ln c_1 + C.$$

Constanta de integrare C se determină din condiția inițială: cînd $t = 0$, concentrația inițială este c_1^0. Deci

$$C = \ln c_1^0.$$

Introducînd această valoare în ecuația precedentă și rezolvînd în raport cu k_1, rezultă:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_1^0}{c_1}. \qquad \text{(I, 2—2)}$$

Este una din expresiile integrale ale ecuației cinetice pentru reacțiile monomoleculare.

O altă expresie se obține introducînd diminuarea de concentrație x, definită mai înainte. Însemnînd prin a concentrația inițială a reactantului, vom avea:

$$c_1 = a - x$$

și ecuația diferențială (I, 2—1) devine:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x). \qquad \text{(I, 2—3)}$$

Integrînd-o sau înlocuind în (I, 2—2) concentrațiile c^0 prin a și c_1 prin $a-x$, se obține noua expresie:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \qquad \text{(I, 2—4)}$$

sau, trecînd la logaritmi zecimali:

$$k_1 = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{a}{a - x}. \qquad \text{(I, 2—5)}$$

Este forma cea mai frecvent utilizată a ecuației cinetice a reacțiilor monomoleculare.

Pentru verificarea valabilității ecuației se determină x sau $a-x$ după intervale determinate de timp și se calculează de fiecare dată k_1 care, în limita erorilor experimentale, trebuie să păstreze o valoare constantă. Se poate utiliza și următoarea metodă grafică care acoperă întreaga perioadă de reacție. În acest scop, se scrie ecuația (I, 2—5) sub forma:

$$t = \frac{2{,}303}{k_1} \log a - \frac{2{,}303}{k_1} \log (a - x). \qquad \text{(I, 2—6)}$$

Într-un sistem de două axe rectangulare se poartă în abscise $\log (a-x)$ iar în ordonate timpul t; pentru o reacție monomoleculară se obține o dreaptă din al cărei coeficient unghiular, $-\frac{2{,}303}{k_1}$, se deduce valoarea constantei cinetice k_1.

Uneori concentrația inițială a reactantului nu este exact cunoscută din cauza incertitudinii cu care se determină începutul reacției. Se elimină atunci concentrația inițială c_1^0 din (I, 2—2) considerînd două momente t_1 și t_2 pentru care concentrațiile reactantului se reduc respectiv la c_1, c_2. Scriind ecuația (I, 2—2) pentru cele două momente:

$$k_1 t_1 = \ln c_1^0 - \ln c_1 \quad \text{și} \quad k_1 t_2 = \ln c_1^0 - \ln c_2$$

și introducînd în prima ecuație valoarea $\ln c_1^0$ dedusă din a doua, rezultă:

$$k_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{2{,}303}{t_2 - t_1} \log \frac{c_1}{c_2}. \qquad \text{(I,2—7)}$$

BCU ACADEMIA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Plecînd de la ecuaţia (I, 2—5) se obţine, pe aceeaşi cale expresia:

$$k_1 = \frac{2{,}303}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}. \qquad \text{(I, 2—8)}$$

De observat că în expresiile integrate ale ecuaţiilor cinetice care privesc reacţiile monomoleculare figurînd numai rapoarte de concentraţii, acestea pot fi exprimate în orice unităţi: constanta k_1 este totdeauna exprimată prin valoarea inversă a unităţii de timp (s^{-1}, dacă timpul este măsurat în secunde).

Descompunerea pentoxidului de azot:

$$N_2O_5 = N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$$

a fost prima reacţie monomoleculară, studiată din punct de vedere cinetic de Daniels şi Johnston[1]) în 1921. Reacţia avînd loc cu variaţia numărului de molecule, mersul său a fost urmărit manometric.

TABLOUL I—1

Descompunerea gazului N_2O_5 *la* 55°C
$P_0 = 331{,}3$ mm Hg

Timpul t minute	P, N_2O_5 descomp. mm Hg	$k_1 = \frac{2{,}303}{t_2 - t_1} \log \frac{P_0 - P_1}{P_0 - P_2} 10^3$ minute^{-1}
3	72,9	—
4	95,0	89,5
5	115,9	92,6
6	135,2	94,0
7	151,9	89,0
8	168,0	94,2
9	182,8	95,0
10	195,7	90,5
12	217,8	89,1
14	236,4	89,6
16	252,2	91,1
18	265,9	98,1
22	285,7	90,2
26	299,3	88,6
30	309,0	90,9
38	320,0	85,1
∞	331,3	—

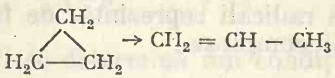
În tabloul I-1 sînt redate cîteva din rezultatele obţinute de Daniels şi Johnston în cercetarea devenită clasică, a acestei reacţii. Concentraţia a din ecuaţia (I, 2—8) este înlocuită prin presiunea iniţială P_0, iar variaţiile de concentraţie x_1 şi x_2 prin presiunile P_1 şi P_2 care corespund pentoxidului de azot descompus. În limita erorilor experimentale, descompunerea pentoxidului de azot îndeplineşte cerinţele cinetice ale unei reacţii monomoleculare.

[1]) F. Daniels, E. H. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 53 (1921).

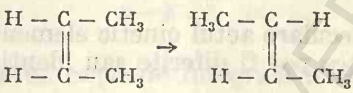
BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ulterior, un mare număr de cercetări [1]) a fost consacrat restudierii acestei reacții. Din aceste cercetări a reieșit că reacția are un caracter complex și decurge în mai multe trepte dar respectă o ecuație cinetică de ordinul întîi. Constanta de viteză nu mai corespunde însă unui act cinetic elementar ci mai multor reacții care formează treptele elementare prin care se desfășoară reacția.

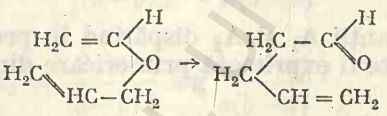
Reacțiile monomoleculare care au loc în fază gazoasă se împart în trei clase: reacții de izomerizare, reacții de descompunere cu formare de molecule stabile și reacții de descompunere cu formare de radicali. Din prima clasă menționăm [2]):
Izomerizarea ciclopropanului, pentru a da propilenă:



Izomerizarea cis 2-butenei la forma trans.



Izomerizarea eterului vinil-alilic, cu formarea de n pentaldehidă — en 4:



Din a doua clasă de reacții monomoleculare în fază gazoasă, menționăm [3]):
Descompunerea etanului monoclorat în etilenă și HCl:

$$CH_3 - CH_2Cl \rightarrow H_2C = CH_2 + HCl$$

Descompunerea acetatului de etil în acid acetic și etilenă:

$$CH_3 - CO_2C_2H_5 \rightarrow CH_3 - CO_2H + C_2H_4$$

Descompunerea tetraoxidului de azot în bioxid:

$$N_2O_4 \rightarrow 2\,NO_2$$

Menționăm și descompunerea monomoleculară a cîtorva substanțe, cu formare de radicali [4]):

---

[1]) Pentru date bibliografice: K. J. LAIDLER, „Chemical Kinetics", London, 1965, p. 372.

[2]) O listă bogată este dată de S. W. BENSON: „The Foundations of Chemical Kinetics", New York, Toronto, London, 1960, p. 254.

[3]) Pentru mai multe date și indicații bibliografice: S. W. BENSON, op. cit., p. 258.

[4]) S. W. BENSON, op. cit., p. 262.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Descompunerea etanului în radicali CH_3:

$$CH_3 - CH_3 \rightarrow 2\,CH_3$$

Descompunerea toluenului în radicalul $C_6H_5 - CH_2$ și H:

$$C_6H_5 - CH_3 \rightarrow C_6H_5 - CH_2 + H.$$

Descompunerea pentoxidului de azot în NO_2 și NO_3:

$$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$$

Reacțiile cu formare de radicali reprezintă, de fapt, prima treaptă din mecanismul unor reacții complexe.

3. REACȚII BIMOLECULARE (DE ORDINUL 2)

În reacțiile bimoleculare actul cinetic elementar implică participarea a două molecule. Acestea pot fi diferite sau identice; de aici rezultă două tipuri de reacții:

I. $A_1 + A_2 \rightarrow$ Produși

II. $2\,A_1 \rightarrow$ Produși

În primul caz, reactanții A_1 și A_2 dispărînd în proporții echimoleculare, viteza de reacție poate fi exprimată prin oricare din ecuațiile

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_2\,c_1\,c_2, \qquad -\frac{dc_2}{dt} = k_2\,c_1\,c_2, \tag{I, 3—1}$$

care se obțin din (I, 1—20) punînd $\nu_1 = \nu_2 = 1$ și $\nu_3 = \ldots = \nu_i = 0$. Reacția este de ordinul 1 în raport cu fiecare reactant; ordinul total de reacție este 2. Introducînd diminuarea de concentrație x și însemnînd cu a, b, concentrațiile inițiale ale celor doi reactanți, ecuațiile (I, 3—1) iau forma:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)\,(b - x), \tag{I, 3—2}$$

în care k_2 este constanta de viteză. Separînd variabilele și integrînd, rezultă:

$$k_2 t = \int \frac{dx}{(a-x)\,(b-x)} + C. \tag{I, 3—3}$$

Pentru evaluarea integralei se utilizează metoda descompunerii în fracții simple:

$$\frac{1}{(a-x)\,(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x}.$$

BCUIAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Constantele A, B se determină prin identificarea coeficienților acelorași puteri ale variabilei din ambii membri ai ecuației. Se obțin valorile:

$$A = \frac{1}{b-a} = -\frac{1}{a-b}, \qquad B = \frac{1}{a-b}.$$

În urma acestor rezultate, ecuația (I, 3—3) devine:

$$k_2 t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} + C. \qquad \text{(I, 3—4)}$$

Constanta de integrare C se determină din condiția inițială: cînd $t = 0$, $x = 0$. Deci:

$$C = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a}. \qquad \text{(I, 3—5)}$$

Se obține astfel următoarea expresie integrală a ecuației cinetice corespunzătoare:

$$k_2 = \frac{1}{(a-b)\,t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad \text{(I, 3—6)}$$

sau:

$$k_2 = \frac{2{,}303}{(a-b)\,t} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \qquad \text{(I, 3—6bis)}$$

Pentru reacția de al doilea tip, ecuația cinetică diferențială se poate obține punînd în (I, 1—20), $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = \ldots = \nu_i = \ldots = 0$ sau în (I, 3—1), $c_1 = c_2 = c$, cînd rezultă:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^2. \qquad \text{(I, 3—7)}$$

Introducînd diminuarea de concentrație x, ecuația devine:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2, \qquad \text{(I, 3—8)}$$

a fiind concentrația inițială a reactantului. Integrala ecuației se obține imediat:

$$k_2 t = \frac{1}{a-x} + C. \qquad \text{(I, 3—9)}$$

Din condiția inițială rezultă:

$$C = -\frac{1}{a}, \qquad \text{(I, 3—10)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar expresia integrală a ecuației ia forma:

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right). \qquad (I, 3-11)$$

La același rezultat se poate ajunge, dar pe o cale ceva mai lungă, identificînd reactanții A_1, A_2 în primul tip de reacții bimoleculare, ceea ce corespunde la egalarea concentrațiilor inițiale și în ecuația (I, 3—6). Pentru a ocoli nedeterminarea $\frac{0}{0}$ care rezultă la o înlocuire directă a concentrației b prin a, vom scrie ecuația (I, 3—6) sub forma:

$$k_2 = \frac{1}{(a-b)t} \ln\left[\frac{a-(a-b)}{a} \cdot \frac{a-x}{a-x-(a-b)}\right].$$

Înlocuind logaritmul produsului prin suma logaritmilor rezultă:

$$k_2 = \frac{1}{(a-b)t}\left[\ln\frac{a-(a-b)}{a} + \ln\frac{a-x}{a-x-(a-b)}\right] =$$

$$= \frac{1}{(a-b)t}\left[\ln\left(1-\frac{a-b}{a}\right) - \ln\left(1-\frac{a-b}{a-x}\right)\right].$$

Punînd: $\frac{a-b}{a} = B$, $\frac{a-b}{a-x} = A$ și dezvoltînd logaritmii în serie, urmează:

$$k_2 = \frac{1}{(a-b)t}\left[\left(A + \frac{1}{2}A^2 + \frac{1}{3}A^3 + \ldots\right) - \right.$$

$$\left. - \left(B + \frac{1}{2}B^2 + \frac{1}{3}B^3 + \ldots\right)\right].$$

Cînd $a \to b$, atît A cît și B devin infiniți mici și deci termenii în $A^2, A^3, \ldots$ $\ldots B^2, B^3, \ldots$ pot fi neglijați, fiind infiniți mici de ordin superior. Expresia precedentă ia forma simplă:

$$k_2 = \frac{1}{(a-b)t}(A - B).$$

Înlocuind cantitățile A, B prin valorile lor:

$$k_2 = \frac{1}{(a-b)t}\left[\frac{a-b}{a-x} - \frac{a-b}{a}\right] = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right),$$

regăsim ecuația (I, 3—11).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuațiile (I, 3—8) și (I, 3—11) sînt valabile și pentru reacțiile bimoleculare de primul tip cînd concentrațiile inițiale ale reactanților sînt egale între ele, adică $a = b$.

Reacțiile bimoleculare în fază gazoasă pot fi împărțite în reacții bimoleculare cu participare de atomi și radicali și reacții bimoleculare de schimb între molecule. Primele, cele mai numeroase[1]), formează obișnuit trepte elementare în desfășurarea reacțiilor complexe. Menționăm cîteva exemple:

$$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$$

$$Br + CH_4 \rightarrow HBr + CH_3$$

$$CH_3 + nC_4H_{10} \rightarrow CH_4 + C_4H_9$$

$$C_2H_5 + C_2H_5COC_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4COC_2H_5$$

Cu mult mai puțin numeroase sînt reacțiile bimoleculare dintre molecule. Menționăm dintre acestea

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

$$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$$

$$2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$$

Ultima reacție a fost studiată amănunțit de Bodenstein[2]) și a constituit primul studiu cinetic cuprinzător al unei reacții în fază gazoasă. Ulterior, reacția a format obiectul a numeroase alte cercetări. Amintim dintre acestea un studiu efectuat de Kistiakowsky[3]) într-un larg domeniu de presiuni, ajungînd pînă la 150 atm. La presiuni mici, reacția s-a dovedit strict bimoleculară. La presiuni ridicate s-au înregistrat însă abateri care pot fi atribuite îndepărtării gazului de la comportarea ideală. În adevăr, abaterile au putut fi corectate perfect ținînd seama de volumul ocupat de moleculele gazului, evaluat prin constanta b din ecuația lui van der Waals. În plus, valorile constantei de viteză k_2, obținute de Kistiakowsky, concordă excelent cu cele găsite de Bodenstein.

4. REACȚII TRIMOLECULARE (DE ORDINUL 3)

Reacțiile trimoleculare aparțin la următoarele 3 tipuri:

$$\text{I. } A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow \text{Produși}$$

$$\text{II. } A_1 + 2\,A_2 \rightarrow \text{Produși}$$

$$\text{III. } 3\,A_1 \rightarrow \text{Produși}$$

---

[1]) Date și indicații bibliografice despre această clasă de reacții: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, „Comprehensive Chemical Kinetics", vol. 18, Amsterdam, Oxford, New York, 1976, p. 39—109. Capitolul întocmit de J. A. Kerr, p. 111—245. Capitolul întocmit de P. I. Abell, S. W. Benson, op.cit., p. 292—305.

[2]) M. Bodenstein, *Z. phys. Chem.*, **13**, 56 (1894); **22**, 1 (1897); **29**, 295 (1899).

[3]) G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2315 (1928).

Punînd în (I, 1—20): $\nu_1=\nu_2=\nu_3=1$, $\nu_4 = \ldots = \nu_i = \ldots = 0$ se obţine expresia vitezei pentru reacţiile de primul tip:

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = -\frac{dc_3}{dt} = k_3 c_1 c_2 c_3, \qquad \text{(I, 4—1)}$$

k_3 fiind constanta de viteză corespunzătoare. Reactanţii A_1, A_2, A_3 intrînd în reacţie în proporţii echimoleculare, viteza de reacţie poate fi raportată la oricare dintre ei. La ecuaţia (I, 4—1) corespunde ecuaţia cinetică echivalentă:

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)\ (b-x)\ (c-x) \qquad \text{(I, 4—2)}$$

în care a, b, c, sînt concentraţiile iniţiale ale reactanţilor iar x diminuarea de concentraţie, aceeaşi pentru fiecare reactant.

Separînd variabilele şi integrînd, rezultă:

$$k_3 t = \int \frac{dx}{(a-x)\ (b-x)\ (c-x)} + C \qquad \text{(I, 4—3)}$$

Pentru efectuarea integralei se aplică metoda descompunerii în fracţii simple. Punînd:

$$\frac{1}{(a-x)\ (b-x)\ (c-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} + \frac{C}{c-x} \qquad \text{(I, 4—4)}$$

şi urmînd procedeul identificării coeficienţilor variabilei x, se obţin următoarele valori pentru constantele A, B, C:

$$A = \frac{1}{(b-a)\ (c-a)} = -\frac{b-c}{(a-b)\ (b-c)\ (c-a)},$$

$$B = \frac{1}{(a-b)\ (c-b)} = -\frac{c-a}{(a-b)\ (b-c)\ (c-a)},$$

$$C = \frac{1}{(b-c)\ (a-c)} = -\frac{a-b}{(a-b)\ (b-c)\ (c-a)}. \qquad \text{(I, 4—5)}$$

Din (I, 4—3) — (I, 4—5) rezultă:

$$k_3 t = \frac{1}{(a-b)\ (b-c)\ (c-a)} \times$$

$$\times\ [(b-c)\ln(a-x) + (c-a)\ln(b-x) + (a-b)\ln(c-x)] + C. \qquad \text{(I, 4—6)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din condițiile inițiale ale reacției: cînd $t = 0$, $x = 0$, se obține constanta de integrare C:

$$C = -\frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)} \times$$

$$\times [(b-c)\ln a + (c-a)\ln b + (a-b)\ln c] \qquad \text{(I, 4—7)}$$

Rezultă astfel următoarea formă integrală a ecuației cinetice pentru primul tip:

$$k_3 = \frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)\,t} \times$$

$$\times \left[(b-c)\ln\frac{a-x}{a} + (c-a)\ln\frac{b-x}{b} + (a-b)\ln\frac{c-x}{c}\right]. \qquad \text{(I, 4—8)}$$

Pentru reacțiile de al doilea tip, expresia vitezei rezultă din (I, 1—20) punînd $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 2$, $\nu_3 = \ldots = \nu_i = \ldots = 0$:

$$-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{2\,dt} = k_3\, c_1\, c_2^2. \qquad \text{(I, 4—9)}$$

Introducînd concentrațiile inițiale a, b, ale reactanților și diminuarea de concentrație x a reactantului A_1, ecuația devine:

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-2x)^2, \qquad \text{(I, 4—10)}$$

din al doilea reactant A_2 intrînd în reacție dublul cantității din primul reactant A_1. Pentru integrarea ecuației se urmează calea cunoscută:

$$k_3 t = \int \frac{dx}{(a-x)(b-2x)^2} + C. \qquad \text{(I, 4—11)}$$

Descompunînd în fracții simple:

$$\frac{1}{(a-x)(b-2x)^2} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-2x} + \frac{C}{(b-2x)^2} \qquad \text{(I, 4—12)}$$

și evaluînd constantele A, B, C, rezultă:

$$A = \frac{1}{(2a-b)^2}, \quad B = -\frac{2}{(2a-b)^2}, \quad C = \frac{2}{2a-b}. \qquad \text{(I, 4—13)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (I, 4—11) — (I, 4—13) se obține:

$$k_3 t = \frac{1}{(2a-b)^2}\left(\ln\frac{b-2x}{a-x} + \frac{2a-b}{b-2x}\right) + C.$$

Pentru constanta de integrare se găsește expresia:

$$C = -\frac{1}{(2a-b)^2}\left(\ln\frac{b}{a} + \frac{2a-b}{b}\right)$$

și forma integrală corespunzătoare a ecuației cinetice devine:

$$k_3 = \frac{1}{(2a-b)^2\, t}\left[\ln\frac{a(b-2x)}{b(a-x)} + (2a-b)\left(\frac{1}{b-2x} - \frac{1}{b}\right)\right]. \quad \text{(I, 4—14)}$$

Permutînd concentrațiile a, b, între ele se obține ecuația cinetică:

$$k_3 = \frac{1}{(b-2a)^2\, t}\left[\ln\frac{b(a-2x)}{a(b-x)} - (a-2b)\left(\frac{1}{a-2x} - \frac{1}{a}\right)\right], \quad \text{(I, 4—14 bis)}$$

care corespunde reacției:

$$2\,A_1 + A_2 \rightarrow \text{Produși}$$

Dacă concentrațiile inițiale din ecuația (I, 4—10) îndeplinesc condiția $b = 2a$, ecuația ia forma:

$$\frac{dx}{dt} = 4\,k_3\,(a-x)^3. \quad \text{(I, 4—15)}$$

Integrînd, se obține:

$$k_3 t = \frac{1}{8(a-x)^2} + C. \quad \text{(I, 4—16)}$$

Constantei de integrare revenindu-i expresia:

$$C = -\frac{1}{8a^2},$$

rezultă din (I, 4—16):

$$k_3 = \frac{1}{8t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]. \quad \text{(I, 4—17)}$$

În aceste condiții se obține o ecuație cinetică cu mult mai simplă decît (I, 4—14).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru reacțiile de tipul al treilea se obține ecuația cinetică diferențială făcînd în (I, 1—20) înlocuirile: $\nu_1 = 3$, $\nu_2 = \ldots = \nu_i = \ldots = 0$, cînd rezultă:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_3 c_1^3 \qquad \text{(I, 4—18)}$$

sau, introducînd concentrația inițială a și diminuarea de concentrație x:

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3. \qquad \text{(I, 4—19)}$$

Integrînd și ținînd seamă de condiția inițială se obține forma integrală a ecuației cinetice:

$$k_3 = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]. \qquad \text{(I, 4—20)}$$

Există un număr mic de reacții trimoleculare elementare. Toate implică NO ca reactant. Din primul tip se menționează reacția:

$$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_2$$

Se cunosc cîteva reacții trimoleculare în fază gazoasă de tipul II. Prima reacție de acest tip:

$$2\,NO + Cl_2 \rightarrow 2\,NOCl$$

a fost studiată de Trautz [1]) la temperaturi cuprinse între 8 și 283 °C.

O altă reacție trimoleculară de același tip

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

a fost studiată de Bodenstein și Lindner [2]). Avînd loc cu diminuarea presiunii amestecului gazos, reacția a fost urmărită manometric, utilizînd un manometru cu bromnaftalină. S-a verificat ecuația cinetică:

$$\frac{dx}{dt} = k_3'(p_{NO}^0 - 2x)^2(p_{O_2}^0 - x) = 4k_3'\left(\frac{p_{NO}^0}{2} - x\right)^2(p_{O_2}^0 - x) =$$

$$= k_3\left(\frac{p_{NO}^0}{2} - x\right)^2 (p_{O_2}^0 - x),$$

în care p_{NO}^0 și $p_{O_2}^0$ sînt presiunile parțiale inițiale ale celor două gaze, iar x este diminuarea de presiune. Viteza a fost calculată din datele obținute

---

[1]) M. Trautz, *Z. anorg. Chem.*, **88**, 285 (1914).
[2]) M. Bodenstein, Lindner, *Z. phys. Chem.*, **100**, 90 (1922).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în două momente succesive: $\frac{dx}{dt} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$. Constanta s-a calculat din ecuația:

$$k_3 = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\left(\frac{p^0_{NO}}{2} - x\right)^2 (p^0_{O_2} - x)}.$$

TABLOUL I—2

Reacția: 2 NO + O_2 → 2 NO_2 la 140, 9°C

t minute	$p^0_{O_2} - x$ mm brom	$\frac{p^0_{NO}}{2} - x$ naftalină	$10^5\ k_3$
0	84,3	49,6	—
1	83,4	48,5	—
2	81,2	46,5	1,65
3	78,5	43,8	1,66
4	76,1	41,4	1,76
5	74,0	39,3	1,75
6	72,1	37,4	1,68
7	70,5	35,8	1,66
10	67,9	33,2	1,70
13	64,4	29,7	1,81
16	61,7	27,0	1,78
21	58,9	24,2	1,79
26	56,3	21,6	1,68
31	54,2	19,5	1,84
41	51,0	17,2	1,83
51	49,5	14,8	1,85
		Media	1,75

Rezultatele obținute sînt date în tabloul I—2. Cerințele unei reacții trimoleculare sînt ireproșabil satisfăcute.

Rezultate similare au fost obținute la studiul reacției [1])

2 NO + Br_2 → 2 NOBr

Reacția dintre NO și H_2:

2 NO + H_2 →

$N_2O + H_2O$ ($N_2 + H_2O_2$)

studiată de Hinshelwood și Green [2]), prezintă complicații la presiuni coborîte.

Cu studiul reacțiilor trimoleculare se încheie cinetica formală a reacțiilor izolate. Reacții de ordin superior, în fază gazoasă, nu se cunosc. Întîlniri între mai multe decît trei molecule de reactanți dintr-un amestec gazos, favorabile unui proces chimic elementar de ordin superior sînt evenimente foarte puțin probabile. Cele mai frecvente sînt întîlnirile dintre cîte două molecule, așa-numitele ciocniri binare; de aici și marele număr de reacții bimoleculare. Întîlnirile favorabile dintre cîte 3 molecule de reactanți sînt relativ rare, de unde și numărul redus de reacții trimoleculare.

5. DETERMINAREA CONSTANTELOR DE VITEZĂ

Ordinul de reacție și constanta de viteză reprezintă doi parametri principali care caracterizează, din punct de vedere cinetic, o reacție elementară. Evaluarea lor formează primul stadiu dintr-o cercetare de cinetică chimică. Determinarea ordinului de reacție formează obiectul cap to-

[1]) M. Trautz, V. P. Dalal, *Z. anorg. Chem.*, **102**, 149 (1918).
[2]) C. N. Hinshelwood, T. E. Green, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 730.

BCU Cluj / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

lului următor. Aici vor fi considerate numai metodele prin care constantele de viteză pot fi deduse din datele experimentale.

În esență, măsurătorile experimentale furnizează valorile concentrațiilor reactanților după intervale cunoscute de timp de la inițierea reacției. Cunoscînd concentrațiile inițiale ale reactanților, problema se reduce la găsirea ecuației cinetice în care constanta de viteză să nu varieze cu timpul. În tabloul I—3 sînt recapitulate diferitele ecuații cinetice obținute mai înainte pentru reacțiile elementare. În ultimul rînd sînt date ecuațiile cinetice și pentru procesul general $\nu A_1 \rightarrow$ Produși.

Pentru determinarea constantei de viteză se introduc perechile de valori experimentale (t, x) în ecuațiile integrate din tabloul I—3 și se verifică pentru care din acestea, constanta de viteză calculată își păstrează o valoare invariabilă. Odată cu valoarea constantei rezultă și ecuația cinetică convenabilă.

Spre exemplu, din studiul pirolizei etil-aminei [1])

$$C_2H_5NH_2 \rightarrow C_2H_4 + NH_3$$

TABLOUL I—3

Ecuațiile cinetice ale reacțiilor elementare

Reacția	Ecuația cinetică		Unitatea pentru k
	forma diferențială	forma integrală	
$A_1 \rightarrow$ Produși	$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)$	$k_1 = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{a}{a - x}$	s^{-1}
$A_1 + A_2 \rightarrow$ Produși	$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)(b - x)$	$k_2 = \frac{2{,}303}{(a - b)\, t} \log \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$	
$2A_1 \rightarrow$ Produși	$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^2$	$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}\right)$	litri $\cdot$ mol^{-1} s^{-1} sau cm^3.mol^{-1}.s^{-1}
$A_1 + 2A_2 \rightarrow$ Produși	$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)(b - 2x)^2$	$k_3 = \frac{1}{(2a - b)t}\left[2{,}303 \log \frac{a(b - 2x)}{b(a - x)} + (2a - b)\left(\frac{1}{b - 2x} - \frac{1}{b}\right)\right]$	litri^2 $\cdot$ mol^{-2} $\cdot$s^{-1} sau cm^6 $\cdot$ mol^{-2}.s^{-1}
$3A_1 \rightarrow$ Produși	$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)^3$	$k_3 = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]$	
$\nu A_1 \rightarrow$ Produși	$\frac{dx}{dt} = k_\nu (a - x)^\nu$	$k_\nu = \frac{1}{(\nu - 1)\, t}\left[\frac{1}{(a - x)^{\nu - 1}} - \frac{1}{a^{\nu - 1}}\right]$	litri^{n-1} mol$^{-(n-1)}$. s^{-1} sau cm$^{3(n-1)}$. mol$^{-(n-1)}$.s^{-1}

[1]) G. Pannetier, P. Souchay, „Chimie générale: Cinétique Chimique", Paris, 1964' p. 125.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

la 500°C se obţin rezultatele experimentale consemnate în primele două coloane din tabloul I—4. Avînd loc cu variaţia numărului de molecule, reacţia a fost urmărită manometric. În coloana a doua sînt trecute pre-

TABLOUL I—4

Piroliza etilaminei

$P_0 = 55$ mm Hg; $P_\infty = 110$ mm Hg.

t minute	P, mm Hg	α	$10^2 k_1$ minute^{-1}	$10^3 k_2$ mm^{-1} · minute^{-1}	$10^4 k_3$ mm^{-2} · minute^{-1}
0	55	0	—	—	—
1	60	0,090	9,53	1,82	0,35
2	64	0,163	8,95	1,78	0,36
4	72	0,309	9,24	2,03	0,45
8	84	0,527	9,37	2,54	0,72
10	89	0,618	9,62	2,94	0,97
20	102	0,854	9,63	5,34	3,82
30	107	0,945	9,70	10,51	18,5
40	108,5	0,972	9,01	16,21	55,5
	110	—	—	—	—
		Media :	9,38		

siunile măsurate P. Presiunea iniţială P_0 fiind 55 mm Hg, presiunea $P_\infty = 110$ mm Hg, deoarece după terminarea reacţiei rezultă două volume de produşi dintr-un volum de reactant. Proporţia α de etilamină descompusă la momentul t este legată de presiunea P prin relaţia :

$$\alpha = \frac{P - P_0}{P_\infty - P_0}. \qquad \text{(I, 5—1)}$$

O ecuaţie monomoleculară ar da :

$$k_1 = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{1}{1-\frac{x}{a}} = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{1}{1-\alpha} \qquad \text{(I,5—2)}$$

deoarece $\frac{x}{a}$ este chiar proporţia de etilamină intrată în reacţie.

Tot astfel :

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a-x} = \frac{1}{at} \cdot \frac{\frac{x}{a}}{1-\frac{x}{a}} = \frac{1}{at} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha}, \qquad \text{(I, 5—3)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$k_3 = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] = \frac{1}{2a^2t}\left[\frac{a^2}{(a-x)^2} - 1\right] = \frac{1}{2\,a^2t}\left[\frac{1}{\left(1-\frac{x}{a}\right)^2} - 1\right] =$$

$$= \frac{1}{2a^2t}\left[\frac{1}{(1-\alpha)^2} - 1\right]. \qquad (I, 5-4)$$

În coloanele 4,5 și 6 din tablou sînt date constantele k_1, k_2, k_3 astfel calculate. Se vede imediat că k se menține constantă numai dacă reacția este monomoleculară, iar valoarea sa este $9{,}38 \cdot 10^{-2}$ minute^{-1}.

O altă metodă constă în a reprezenta timpul t în funcție de o expresie convenabilă în x așa ca într-un sistem de două axe rectangulare să rezulte o dreaptă, din al cărei mers se deduce apoi constanta de viteză. Astfel, s-a arătat în § I, 2 că pentru liniarizarea ecuației cinetice integrată, corespunzătoare unei reacții de ordinul 1, aceasta se scrie sub forma :

$$t = \frac{2{,}303}{k_1}\log a - \frac{2{,}303}{k_1}\log (a-x). \qquad (I,\ 5-5)$$

Reprezentînd timpul t în funcție de $\log (a-x)$ se obține o dreaptă din al cărei coeficient unghiular $-\frac{2{,}303}{k_1}$ se deduce constanta de viteză k_1.

Pentru o reacție bimoleculară de primul tip, liniarizarea dorită se obține scriind ecuația cinetică integrată sub forma :

$$t = \frac{2{,}303}{k_2(a-b)}\log\frac{b}{a} + \frac{2{,}303}{k_2(a-b)}\log\frac{a-x}{b-x}. \qquad (I,\ 5-6)$$

Timpul t este o funcție liniară de $\log\frac{a-x}{b-x}$, iar din panta dreptei corespunzătoare, $\frac{2{,}303}{k_2(a-b)}$ se poate calcula k_2. În cazul unei reacții bimoleculare de al doilea tip :

$$t = \frac{1}{k_2}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) = \frac{1}{k_2 a}\cdot\frac{x}{a-x}, \qquad (I,\ 5-7)$$

t devine funcție liniară de $\frac{x}{a-x}$. Dreapta, al cărei coeficient unghiular este $\frac{1}{k_2 a}$, trece prin originea axelor.

Un procedeu asemănător se poate aplica pentru reacțiile trimoleculare dacă se aleg concentrațiile inițiale ale reactanților așa ca ecuația cinetică integrată să ia forma (I, 4—17) sau (I, 4—20).

O altă metodă grafică, imaginată de Powell [1]), se bazează pe utilizarea parametrilor adimensionali. Un asemenea parametru este *concentrația relativă* β, definită prin relația :

$$\beta = \frac{c}{c^0}, \qquad \text{(I, 5—8)}$$

în care c^0 este concentrația inițială a reactantului, iar c concentrația sa după un timp t. Pentru o reacție de ordinul ν, ecuația cinetică diferențială poate fi scrisă sub forma :

$$-\frac{dc}{dt} = k_\nu c^\nu, \qquad \text{(I, 5—9)}$$

căreia îi corespunde ecuația integrată :

$$\frac{1}{\nu-1}\left(\frac{1}{c^{\nu-1}} - \frac{1}{c^{0\nu-1}}\right) = k_\nu t\,. \qquad \text{(I, 5—10)}$$

Eliminînd concentrația c, cu ajutorul ecuației (I, 5—8) rezultă :

$$\frac{1}{(\nu-1)c^{0\nu-1}}\left(\frac{1}{\beta^{\nu-1}} - 1\right) = k_\nu t. \qquad \text{(I, 5—11)}$$

Al doilea parametru este timpul adimensional τ definit prin relația :

$$\tau = k_\nu\, c^{0\nu-1} t\,. \qquad \text{(I, 5—12)}$$

Introducîndu-l în ecuația precedentă se obține relația :

$$\beta^{1-\nu} - 1 = (\nu - 1)\,\tau. \qquad \text{(I, 5—13)}$$

În cazul unei reacții de ordinul 1, cînd $\nu = 1$, rezultă pentru τ nedeterminarea $\frac{0}{0}$; eliminînd-o, se obține expresia :

$$\ln \beta = -\tau. \qquad \text{(I, 5—14)}$$

Ecuațiile (I, 5—13) și (I, 5—14) nu conțin nici concentrația inițială c^0 nici constanta cinetică k_ν, iar pentru o reacție de ordin dat reprezintă o relație unică între β și τ.

În figura I—1, concentrația relativă β este reprezentată grafic în funcție de log τ, pentru cîteva ordine de reacție. Curbele pot servi pentru a determina constanta de viteză k_ν. În acest scop, se reprezintă grafic

[1]) R. E. Powell, citat de A. A. Frost și R. G. Pearson, în „Kinetics and Mechanism", New York, 1961, p. 14—15.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

valorile experimentale ale concentrației β în funcție de log t. Deoarece ν și k nu sînt cunoscute, τ nu poate fi evaluat. Dacă reacția urmărită este de unul din ordinele de reacție marcate în figură, curba experimentală va fi

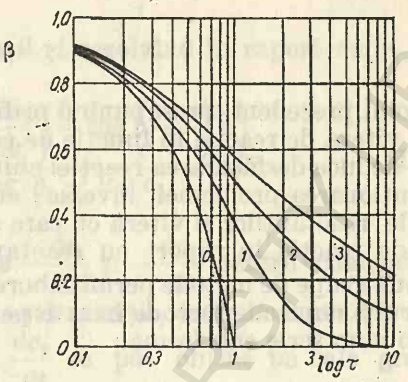


Fig. I—1. — Concentrația relativă β în funcție de log τ, pentru diferite ordine de reacție.

asemănătoare curbei teoretice corespunzătoare unei reacții de același ordin. Va fi însă deplasată de-a lungul axei log t cu cantitatea — log $k_\nu c^{0\nu-1}$, care rezultă din definiția (I, 5—12) a parametrului τ. Cunoscînd ordinul de reacție ν, se poate deduce, din această deplasare, constanta cinetică k.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul II

DETERMINAREA ORDINELOR DE REACȚIE

În capitolul precedent, presupunînd ordinul de reacție cunoscut, se putea exprima viteza de reacție în funcție de concentrațiile reactanților, din care se putea deduce desfășurarea reacției chimice. În capitolul de față se urmărește soluționarea problemei inverse: cunoscînd în diferite momente concentrațiile reactanților și viteza cu care se desfășoară reacția, să se deducă ordinul de reacție în raport cu reactanții sau ordinul total de reacție.

Două grupe de metode permit abordarea cu succes a acestei probleme. Prima grupă cuprinde metode bazate pe ecuația fundamentală (I, 1—20) pe care o vom scrie sub forma:

$$\log v = \log k + \sum_i \nu_i \log c_i.$$

Este o ecuație liniară în raport cu valorile ordinelor parțiale de reacție ν_i. Utilizarea sa implică determinarea experimentală a cîtului diferențial care definește viteza v; de aici denumirea de *metode diferențiale* dată acestui grup de metode.

Evaluarea experimentală a unui cît diferențial nu poate fi obținută totdeauna cu suficientă exactitate. În aceste cazuri se poate recurge la forma integrală a ecuațiilor cinetice. Ecuația integrată care se verifică pentru mai multe perechi de valori experimentale (x, t) indică ordinul de reacție căutat. Metodele bazate pe ecuațiile cinetice integrale sînt numite *metode integrale*.

1. METODA DIFERENȚIALĂ A LUI VAN'T HOFF [1])

Metoda se aplică comod cînd la reacție ia parte un singur reactant

$$\nu A \rightarrow \text{Produși}$$

În acest caz, din ecuația fundamentală (I, 1—20) rezultă:

$$\log\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \log k + \nu \log c, \qquad \text{(II, 1—1)}$$

în care ν este totodată ordinul total de reacție.

---

[1]) J. H. VAN'T HOFF, „Études de dynamique Chimique", Amsterdam. 1884, p. 87.

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Pentru două concentrații diferite c_1 și c_2 se obține succesiv:

$$\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) = \log\ k + \nu \log c_1,\quad \log\left(-\frac{dc_2}{dt}\right) = \log\ k + \nu \log c_2.$$

Eliminînd $\log k$ între aceste ecuații și rezolvînd în raport cu ν, rezultă:

$$\nu = \frac{\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(-\frac{dc_2}{dt}\right)}{\log c_1 - \log c_2}. \qquad (II,\ 1-2)$$

Determinînd experimental vitezele $-\frac{dc_1}{dt}$ și $-\frac{dc_2}{dt}$ pentru concentrațiile c_1 și c_2, se poate deduce, aplicînd această ecuație, ordinul de reacție ν.

Cîturile diferențiale $\frac{dc_1}{dt}$ și $\frac{dc_2}{dt}$ se pot obține pe cale grafică. Se reprezintă în acest scop concentrația c în funcție de timpul t (fig. II—1). Panta tangentelor la curba rezultată, în punctele de ordonate c_1, c_2 reprezintă cele două cîturi diferențiale.

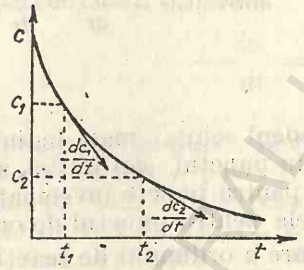


Fig. II—1. — Determinarea grafică a cîturilor diferențiale $-\frac{dc_1}{dt}, -\frac{dc_2}{dt}$.

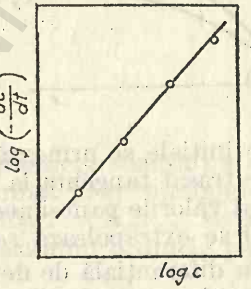


Fig. II—2. — Logaritmul cîturilor diferențiale $-\frac{dc}{dt}$ în funcție de log c.

Din cîturile diferențiale se poate obține ordinul de reacție și prin altă metodă. Se reprezintă logaritmul acestor cîturi în funcție de log c (fig. II—2). Conform ecuației (II, 1—1) rezultă o dreaptă a cărei pantă este egală cu ordinul de reacție ν, iar ordonata la origine, cu constanta de viteză k.

2. DETERMINAREA ORDINULUI DE REACȚIE DIN VITEZELE INIȚIALE

Pentru reacțiile la care participă un singur reactant, ordinul de reacție poate fi determinat și din vitezele inițiale corespunzătoare unor concentrații inițiale diferite. Dacă c_1^0 și c_2^0 sînt două concentrații inițiale, iar $-\frac{dc_1^0}{dt}$

și $-\frac{dc_2^0}{dt}$ vitezele inițiale (cînd $t \to 0$), din particularizarea și logaritmarea ecuației (I, 1—20) rezultă :

$$\log\left(-\frac{dc_1^0}{dt}\right) = \log\ k + \nu \log\ c_1^0,\quad \log\left(-\frac{dc_2^0}{dt}\right) = \log\ k + \nu \log c_2^0.$$

Procedînd ca mai sus, se obține ordinul de reacție ν :

$$\nu = \frac{\log\left(-\frac{dc_1^0}{dt}\right) - \log\left(-\frac{dc_2^0}{dt}\right)}{\log c_1^0 - \log c_2^0}. \qquad \text{(II, 2—1)}$$

În figura II—3 este reprezentată schematic determinarea cîturilor diferențiale inițiale. Pentru a obține pe cale grafică ordinul de reacție

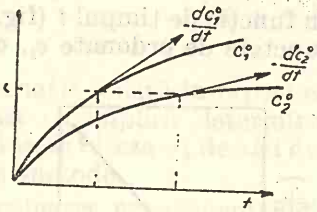


Fig. II — 3. — Determinarea cîturilor diferențiale $-\frac{dc_1^0}{dt}, -\frac{dc_2^0}{dt}$.

din vitezele inițiale se urmează procedeul schițat mai înainte. Deoarece este greu de trasat tangenta la curbă în punctul său inițial, se determină experimental valorile pantei acesteia pentru puncte învecinate momentului inițial și se extrapolează rezultatele pentru punctul de origine ($t=0$).

Metoda diferențială de determinare a ordinului de reacție din viteza inițială are reale avantaje. Se evită, în felul acesta eventuale complicații datorate influenței produșilor de reacție. Ordinul de reacție astfel obținut corespunde celor mai simple condiții, unei situații cvasiideale. De aceea, Letort [1]) îl consideră ca *adevăratul ordin de reacție* care trebuie deosebit de ordinul de reacție dedus din măsurători de viteze efectuate în diferite alte momente din desfășurarea reacției. În cazul reacțiilor simple, ordinul de reacție nu trebuie să depindă de metodele aplicate la determinarea sa. Se cunosc însă cazuri, cum este descompunerea termică a aldehidei acetice :

$$H_3C - C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} \rightarrow CH_4 + CO$$

cînd prin metoda vitezelor inițiale rezultă un ordin de reacție egal cu 3/2, pe cînd prin metodele dependente de timp se găsește un ordin egal cu 2.

---

[1]) M. Letort, *J. Chim. Phys.*, 34, 206 (1937) ; *Bull.Soc. Chim. France*, 9, 1 (1942).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diferența dintre cele două ordine oglindește influența produșilor de reacție. Dacă ordinul de reacție dedus din vitezele inițiale este mai mare însemnează că produșii de reacție au un *efect inhibitor* asupra mersului reacției; în caz contrar, sîntem în prezența unei *reacții autocatalitice.*

3. METODE DIFERENȚIALE BAZATE PE DEGENERAREA DE ORDIN

Dacă toți reactanții sînt prezenți în exces, cu excepția unuia singur, ordinul aparent de reacție se reduce — degenerează — la ordinul în raport cu acesta din urmă reactant „izolat", deoarece concentrațiile reactanților în exces nu variază sensibil în decursul reacției. Pe acest principiu se bazează *metoda* lui Ostwald [1]), numită *de izolare.*

Astfel, dacă reactanții A_2, A_3, ... A_i ... din reacția:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots \rightarrow \text{Produși}$$

sînt prezenți în exces, concentrațiile lor din ecuația (I, 1—20) rămîn practic constante și pot fi incluse în constanta de viteză. Punînd:

$$k\, c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i} \ldots = k' ,$$

ecuația (I, 1—20) devine:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k' c_1^{\nu_1} . \qquad \text{(II, 3—1)}$$

Ecuația caracterizează, din punct de vedere cinetic, o reacție cu un singur reactant A_1, al cărei ordin ν_1 poate fi determinat prin metodele descrise mai sus. Izolînd, pe rînd, ceilalți reactanți A_2, ..., A_i, ..., se pot determina și ordinele de reacție ν_2, ..., ν_i ... Însumînd ordinele parțiale, se obține ordinul total de reacție.

Metoda izolării permite determinarea ordinului de reacție în raport cu fiecare reactant, ceea ce constituie un avantaj. Are însă inconvenientul că prezența reactanților în exces poate modifica mediul de reacție și chiar mersul reacției. Ca urmare, ordinele parțiale de reacție își pot pierde sensul atribuit inițial.

O altă cale de degenerare a ordinului de reacție constă în a menține concentrațiile reactanților constante, cu excepția concentrației unuia dintre ei. În acest caz, pentru două concentrații c_1 și c_1' ale primului reactant, spre exemplu, rezultă din (I, 1—20):

$$\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) = \log k + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \ldots , \quad \log\left(-\frac{dc_1'}{dt}\right) =$$

$$= \log k + \nu_1 \log c_1' + \nu_2 \log c_2 + \ldots$$

---

[1]) W. Ostwald, „Lehrbuch der allgemeinen Chemie", II, 2, Leipzig, 1902, p. 238.

Formînd diferenţa dintre cele două ecuaţii şi rezolvînd în raport cu ν_1 se obţine o expresie identică cu (II, 1—2) :

$$\nu_1 = \frac{\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right)}{\log c_1 - \log c_1'}, \qquad \text{(II, 3—2)}$$

din care se deduce ν_1. Se repetă procedeul şi se determină astfel ordinul de reacţie în raport cu fiecare reactant ; însumînd rezultatele se obţine ordinul total de reacţie.

Ordinul de reacţie în raport cu un reactant se poate determina şi din vitezele iniţiale de reacţie. În acest caz, formula de calcul se obţine înlocuind în (II, 3—2) concentraţiile c_1 şi c_1' prin concentraţiile iniţiale c_1^0 şi $c_1'^0$.

Spre exemplu, pentru reacţia :

$$2\,NO + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$

Hinshelwood şi Green au obţinut, la 826°C, următoarele valori experimentale pentru presiunile şi vitezele iniţiale de reacţie ale celor doi reactanţi :

Presiunea gazului H_2, constantă. Presiunea gazului NO, constantă.

P^0_{NO}	$-\frac{dP^0_{NO}}{dt}$	ν_1	$P^0_{H_2}$	$-\frac{P^0_{H_2}}{dt}$	ν_2
350 mm Hg	1,50 mmHg	2,07	289 mm Hg	1,60 mm Hg	1,02
300	1,03		205	1,10	
152	0,25	2,08	147	0,79	1,0

La calcularea ordinelor de reacţie ν_1 şi ν_2, concentraţiile au fost înlocuite prin presiunile parţiale corespunzătoare. Din datele obţinute, rezultă indubitabil că reacţia este de ordinul 2 în raport cu NO şi de ordinul 1 în raport cu H_2 ; ordinul total de reacţie este 3.

4. METODE INTEGRALE DE DETERMINARE A ORDINULUI DE REACŢIE

Sub acest titlu sînt cuprinse două metode de determinare a ordinului de reacţie :

— din studiul variaţiilor concentraţiilor reactanţilor în funcţie de timp (metoda integrală),

— din evaluarea timpului de fracţionare a concentraţiilor iniţiale.

Ambele metode fac apel la forma integrată a ecuaţiilor cinetice.

Prima metodă constă în a determina experimental, la temperatură constantă, mai multe perechi de valori, (x, t) şi a examina care din ecuaţiile integrate din tabloul I—3 este compatibilă cu aceste valori, adică constanta k nu variază, peste limitele erorilor experimentale, cînd t creşte. Numai o

singură ecuație cinetică poate îndeplini firește, această cerință. Ordinul său reprezintă ordinul de reacție căutat.

Ecuația cinetică compatibilă cu datele experimentale (x, t) poate fi identificată și pe cale grafică, utilizînd în acest scop ecuațiile (I, 5—5) — (I, 5—7). Ecuația cinetică căutată este cea pentru care se obține reprezentarea liniară.

Metoda integrală se bucură de cea mai frecventă aplicare. Execuția sa presupune urmărirea unui larg domeniu din desfășurarea reacției, ceea ce conferă ordinelor de reacție obținute un înalt grad de certitudine. În anumite împrejurări însă se pot trage concluzii eronate din variația concentrației reactanților cu timpul. O asemenea posibilitate survine cînd reacția principală este perturbată de fenomene secundare. La descompunerea etanului, spre exemplu :

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

apare și metan, în proporții care depind de concentrația inițială a reactantului. Produșii de reacție, la rîndul lor, pot influența mersul reacției, inhibîndu-l sau accelerîndu-l, așa cum s-a arătat mai sus.

Metoda timpului de fracționare a concentrației inițiale constă în evaluarea timpului necesar pentru ca reactantul să-și reducă concentrația la o anumită fracțiune din valoarea sa inițială. Timpul de fracționare poate fi ușor calculat dacă viteza de reacție este dată de expresia :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{\nu} ,$$

în care ν este ordinul de reacție. La aceasta corespunde următoarea formă integrală a ecuației cinetice :

$$t = \frac{1}{k(\nu-1)}\left[\frac{1}{(a-x)^{\nu-1}} - \frac{1}{a^{\nu-1}}\right].$$

Dacă f este fracțiunea consumată din reactant, atunci concentrația acestuia $a-x$ s-a redus la fa și timpul de fracționare necesar t_f se află introducînd în ecuația precedentă condiția : $a - x = fa$. Se obține :

$$t_f = \frac{1}{k(\nu-1)} \frac{1-f^{\nu-1}}{f^{\nu-1}} a^{-(\nu-1)}, \qquad \text{(II, 4—1)}$$

în care $f < 1$, poate lua valori fracționare oarecare : $\frac{3}{4}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$ .....

Timpul de fracționare depinde astfel de concentrația inițială a. Pentru reacțiile de ordinul 1 însă, este independent de această concentrație. În adevăr, pentru $\nu = 1$:

$$t_f = \frac{1}{k(\nu-1)} \cdot \frac{1-f^{\nu-1}}{f^{\nu-1}} . \qquad \text{(II, 4—2)}$$

Aplicînd regula lui l'Hôpital pentru eliminarea nedeterminării $\frac{0}{0}$ care rezultă cînd $\nu = 1$, se obține relația :

$$t_f = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{f} . \qquad \text{(II, 4—3)}$$

La acest rezultat se poate ajunge pe o cale mai simplă, introducînd direct, în ecuația (I, 2—4), condiția $a - x = fa$.

Pentru a deduce ordinul de reacție ν din expresia (II, 4—1), se pot aplica două metode : Într-una din metode se pleacă de la logaritmul acestei expresii :

$$\log t_f = \log \frac{f^{-(\nu-1)} - 1}{k(\nu - 1)} - (\nu - 1) \log a , \qquad \text{(II, 4—4)}$$

care se poate verifica pe cale grafică. Într-un sistem de două axe rectangulare se reprezintă în acest scop, $\log t_f$ în funcție de logaritmul concentrației inițiale a : din panta dreptei obținute se poate evalua ordinul de reacție ν iar din ordonata la origine, constanta de viteză k.

În a doua metodă se elimină mai întîi constanta k între două expresii (II, 4—1) obținute pentru două concentrații inițiale a_1, a_2. Dacă $(t_f)_1$ și $(t_f)_2$ sînt valorile timpului de fracționare corespunzătoare, rezultă :

$$\frac{(t_f)_1}{(t_f)_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{\nu-1} . \qquad \text{(II, 4—5)}$$

Se trece apoi la logaritmul rezultatului și se rezolvă în raport cu ν :

$$\nu = 1 + \frac{\log \frac{(t_f)_1}{(t_f)_2}}{\log \frac{a_2}{a_1}} \qquad \text{(II, 4—6)}$$

Din expresia obținută se poate calcula ordinul de reacție ν, cunoscînd valorile $(t_f)_1$ și $(t_f)_2$ determinate experimental pentru concentrațiile inițiale a_1 și a_2.

Valoarea cea mai frecvent utilizată pentru coeficientul f este 1/2. Timpul $t_{1/2}$ necesar ca reactantul să-și reducă concentrația la jumătate din concentrația inițială se numește *timp de înjumătățire*. Pentru $f = \frac{1}{2}$, ecuația (II, 4—1) devine :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(\nu - 1)} \cdot \frac{1 - 2^{\nu-1}}{2^{\nu-1}} a^{-(\nu-1)} . \qquad \text{(II, 4—7)}$$

BCU ALEXANDRU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuația (II, 4—4) ia, la rîndul său, forma :

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{-(\nu-1)} - 1}{k(\nu-1)} - (\nu-1)\log a, \qquad \text{(II, 4—8)}$$

iar din (II, 4—6) rezultă :

$$\nu = 1 + \frac{\log \dfrac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}}{\log \dfrac{a_2}{a_1}}. \qquad \text{(II, 4—9)}$$

În tabloul II—1 sînt date rezultatele obținute prin particularizarea ecuației (II, 4—1) pentru cîteva valori simple ale coeficientului $f\left(\frac{3}{4}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right)$ precum și valorile rapoartelor timpilor de fracționare $\frac{t_{1/2}}{t_f}$, valabile pentru valori întregi ale ordinului de reacție.

TABLOUL II—1 [1])

Valorile timpilor de fracționare și ale rapoartelor $\frac{t_{1/2}}{t_f}\left(t_f \neq \frac{1}{2}\right)$

Ordinul de reacție	$t_{3/4}$	$t_{2/3}$	$t_{1/2}$	$t_{1/4}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{2/3}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$
1	$\frac{1}{k}\ln\frac{4}{3}$	$\frac{1}{k}\ln\frac{3}{2}$	$\frac{1}{k}\ln 2$	$\frac{1}{k}\ln 4$	2,4	1,7	0,5
2	$\frac{1}{3\,ka}$	$\frac{1}{2\,ka}$	$\frac{1}{ka}$	$\frac{3}{ka}$	3	2	0,33
3	$\frac{7}{18\,ka^2}$	$\frac{5}{8\,ka^2}$	$\frac{3}{2\,ka^2}$	$\frac{15}{2\,ka^2}$	3,86	2,4	0,20
ν	$\frac{\left(\frac{4}{3}\right)^{\nu-1} - 1}{(\nu-1)\,ka^{\nu-1}}$	$\frac{\left(\frac{3}{2}\right)^{\nu-1} - 1}{(\nu-1)\,ka^{\nu-1}}$	$\frac{2^{\nu-1} - 1}{(\nu-1)\,ka^{\nu-1}}$	$\frac{4^{\nu-1} - 1}{(\nu-1)\,ka^{\nu-1}}$	$\frac{2^{\nu-1} - 1}{\left(\frac{4}{3}\right)^{\nu-1} - 1}$	$\frac{2^{\nu-1} - 1}{\left(\frac{3}{2}\right)^{\nu-1} - 1}$	$\frac{2^{\nu-1} - 1}{4^{\nu-1} - 1}$

Datele din tablou pot fi utilizate pentru a facilita determinarea ordinului de reacție din curba $c = c(t)$ care reprezintă concentrația reactantu-

[1]) G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, „Himiceskaia Kinetika i Kataliz", Moskwa, 1961, p. 194.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

lui, c, în funcție de timpul t. Din mersul curbei se formează rapoartele $\frac{t_{1/2}}{t_f}$, care se compară cu datele din tablou. Se identifică astfel ordinul de reacție compatibil cu valorile acestor rapoarte. Dacă valorile rapoartelor $\frac{t_{1/2}}{t_f}$ sînt, spre exemplu, apropiate de 3, 2, 0,3, ordinul de reacție este 2.

Dintre reacțiile al căror ordin a fost determinat prin metoda timpului de înjumătățire, menționăm descompunerea acetonei [1]).

$$CH_3 - CO\,CH_3 \rightarrow CO + C_2H_6$$

Așa cum reiese din tabloul II—1, timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ este independent de concentrația inițială : reacția este monomoleculară, de ordinul 1. Un caz interesant prezintă descompunerea dimetileterului :

$$CH_3 - O - CH_3 \rightarrow CH_4 + CO + H_2$$

Reacția a fost studiată de Hinshelwood și Askey [2]). La presiuni mari, reacția este monomoleculară. La presiuni mici însă, așa cum rezultă din tabloul II—3, ordinul de reacție este fracționar și egal cu 3/2. În coloana a doua

TABLOUL II—2

Descompunerea acetonei la 601°C

p^0 inițial mm Hg	$t_{1/2}$, secunde
98	86
192	78
230	85
296	80
362	77

TABLOUL II—3

Descompunerea dimetileterului $T = 504$°C

P^0 inițial mm Hg	$t_{0,31}$ secunde	k_1
28	1980	1,38
58	1500	1,61
91	1140	1,47
150	900	1,77
171	824	1,62
251	667	
	Media :	1,56

este indicat timpul necesar pentru ca presiunea inițială să se reducă la 0,31 din valoarea sa. Ordinul de reacție a fost calculat cu ajutorul formulei (II, 4—6). Valoarea sa fracționară denotă caracterul complex al reacției.

[1]) C. N. Hinshelwood, H. P. Hutchinson, *Proc. Roy. Soc.*, A, **111**, 245 (1926); T. Erdely-Gruz, G. Schay, „Chimia fizică teoretică, II, Trad. din l. maghiară, București, 1958, p. 429.

[2]) C. N. Hinshelwood, P. J. Askey, *Proc. Roy. Soc.*, **115**, 215 (1927).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul III

CINETICA FORMALĂ ÎN REGIM DINAMIC

Cinetica reacţiilor chimice poate fi urmărită fie în reactoare statice, fie în reactoare dinamice. Un *reactor static* constă dintr-un vas închis în care se găseşte sistemul ce evoluează din punct de vedere chimic în timp. În cursul desfăşurării reacţiei, sistemul nu face schimb de masă cu exteriorul. Ecuaţiile cinetice diferenţiale şi integrale stabilite pînă acum sînt valabile pentru desfăşurarea reacţiilor în condiţii statice.

Reactoarele dinamice sînt caracterizate prin schimbul de masă ce se instituie între sistemul supus transformării şi exterior [1]). În reactorul dinamic, reactanţii se introduc sub formă de curent în spaţiul de reacţie. Informaţii asupra vitezei de reacţie se pot degaja pe baza analizei amestecului de reactanţi la intrarea şi ieşirea din acest spaţiu.

Vom descrie în continuare două reactoare dinamice şi anume, reactorul continuu cu amestecare perfectă şi reactorul continuu tubular [2]).

1. REACTORUL CONTINUU CU AMESTECARE PERFECTĂ

În figura III—1 se descrie schematic un reactor continuu cu amestecare perfectă. Acesta constă dintr-un vas de volum V, menţinut la temperatura T, prevăzut cu un sistem de agitare în care reactanţii intră

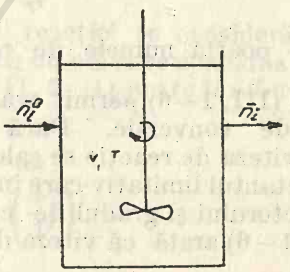


Fig. III—1. — Schiţa unui reactor continuu cu amestecare perfectă.

şi ies cu debit constant. Fie $\bar{n}_i^0$ numărul de moli din reactantul A_i, care intră în reactor în unitatea de timp şi $\bar{n}_i$ numărul de moli din acelaşi reactant care părăsesc reactorul în unitatea de timp. Din cauza agitării ce se realizează în reactor, compoziţia este practic constantă în tot volumul V al acestuia.

Pe baza relaţiilor (I, 1—15) şi (I, 1—16) se observă cu uşurinţă că :

$$\nu_i v = \frac{\bar{n}_i - \bar{n}_i^0}{V}. \qquad \text{(III, 1—1)}$$

---

[1]) M. Boudart, „Kinetics of Chemical Processes", Englewood Cliffs, New Jersey, 1968, p. 17.

[2]) G. Niac, E. Schönberger, „Chimie fizică", vol. III, Bucureşti, 1970, p. 342.

Pentru reactantul limitativ este valabilă relația analoagă :

$$\nu_l \, v = \frac{\bar{n}_l - \bar{n}_l^0}{V}. \qquad \text{(III, 1—2)}$$

Ținînd seama de relația (I, 1—18), gradul de conversie α poate fi exprimat după cum urmează :

$$\alpha = \frac{n_l^0 - n_l}{n^0} = \frac{\bar{n}_l^0 - \bar{n}_l}{\bar{n}_l^0}. \qquad \text{(III, 1—3)}$$

Introducînd diferența $\bar{n}_l^0 - \bar{n}_l$ din (III, 1—3) în (III , 1—2), se obține :

$$\frac{1}{-\nu_l} \frac{\bar{n}_l^0}{V} \alpha = v. \qquad \text{(III, 1—4)}$$

Pentru orice produs de reacție A_P care nu există în curentul de alimentare dar apare la ieșirea din reactor, este valabilă relația :

$$\frac{\bar{n}_l^0}{-\nu_l} \alpha = \frac{\bar{n}_P}{\nu_P}. \qquad \text{(III, 1—5)}$$

Introducînd acest rezultat în (III, 1—4), se obține :

$$\frac{1}{\nu_P} \frac{\bar{n}_P}{V} = v. \qquad \text{(III, 1—6)}$$

Raportul $\frac{\bar{n}_P}{V}$ poartă numele de *randament de timp spațial.* Relațiile (III, 1—4) și (III, 1—6) permit evaluarea directă a vitezei de reacție din măsurători de conversie. Dacă $-\nu_l = 1$, atunci potrivit relației (III, 1—4), viteza de reacție se calculează ca produsul dintre numărul de moli din reactantul limitativ care intră în unitatea de timp pe unitatea de volum a reactorului și gradul de conversie. Corespunzător, dacă $\nu_P = 1$, relația (III, 1—6) arată că viteza de reacție este egală cu randamentul de timp spațial.

Introducînd acum în (III, 1—2) volumul de gaz ce trece prin reactor în unitatea de timp $\bar{V}$, și concentrațiile componentului limitativ la intrare, c_l^0, și la ieșire, c_l, rezultă :

$$\frac{1}{-\nu_l} \frac{c^0 - c}{\frac{V}{\bar{V}}} = v. \qquad \text{(III, 1—7)}$$

Raportul $\frac{V}{\bar{V}}$ dintre volumul reactorului și volumul amestecului de gaze ce trece prin reactor în unitatea de timp, poartă numele de *timp spațial* sau *timp de contact.* Valoarea reciprocă a timpului de contact poartă numele de *viteză spațială.*

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. REACTORUL CONTINUU TUBULAR

Reactorul continuu tubular (fig. III—2) constă dintr-un cilindru de secţiune S şi lungime L, prin care trece cu viteză constantă amestecul de reacţie. Compoziţia amestecului de reacţie este constantă pentru toate

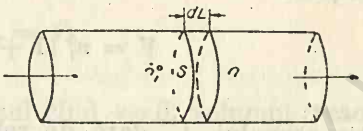


Fig. III—2. — Schiţa unui reactor continuu tubular.

punctele unei secţiuni date, dar variază de-a lungul reactorului. Dacă se consideră un element de volum al reactorului , $S\mathrm{d}L$, viteza de reacţie definită prin relaţia (I, 1—15) poate fi pusă sub forma :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{\mathrm{d}\bar{n}_i}{S\mathrm{d}L}. \qquad \text{(III, 2—1)}$$

Cum

$$\bar{n}_i = \bar{n}_i^0 \ (1 - \alpha) \qquad \text{(III, 2—2)}$$

şi $S\mathrm{d}L = \mathrm{d}V_r$, V_r fiind volumul reactorului, relaţia (III, 2—1) devine :

$$v = \frac{1}{-\nu_i} \bar{n}_i^0 \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}V_r}. \qquad \text{(III, 2—3)}$$

Dacă modificarea de volum datorită reacţiei se consideră neglijabilă, atunci, pe baza unui raţionament analog cu cel care a condus la stabilirea relaţiei (III, 1—7), viteza de reacţie (III, 2—1) poate fi reformulată după cum urmează :

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}\left(\frac{V_r}{\bar{V}}\right)}. \qquad \text{(III, 2—4)}$$

Din comparaţia ecuaţiilor de viteză (I, 1—9) şi (III, 2—4), urmează că viteza de reacţie pentru reactorul tubular poate fi obţinută dacă în viteza de reacţie pentru condiţii statice se înlocuieşte timpul cu timpul de contact. Cele afirmate sînt valabile, evident, pentru toate ecuaţiile cinetice diferenţiale şi integrale prezentate în capitolul I.

Rezultatele prezentate sînt riguros valabile dacă reacţia cercetată nu este însoţită de variaţia de volum. Dacă reacţia are loc cu variaţie de volum, între volumul reactorului V_r şi volumul disponibil al reactanţilor V există o diferenţă. Pentru a ilustra această afirmaţie, să presupunem că un corp suferă o transformare chimică într-un reactor continuu tubular. Ecuaţia chimică a procesului este :

$$A_i + \Sigma \nu_P A_P = 0.$$

Fie

$$\nu = \nu_l + \Sigma\, \nu_P. \qquad \text{(III,2—5)}$$

Cum în urma reacţiei, numărul de moli variază de la n_l^0 la $n_l^0\,(1+\nu\,\alpha)$ rezultă că volumul V disponibil amestecului de reacţie variază cu conversia potrivit relaţiei :

$$V = n_l^0\,(1+\alpha)\,\frac{RT}{P}. \qquad \text{(III, 2—6)}$$

Concentraţia corpului A_l, dată de relaţia :

$$c_l = \frac{n_l}{V}, \qquad \text{(III, 2—7)}$$

se modifică atît din cauza reacţiei prin variaţia numărului de moli, cît şi din cauza variaţiei volumului V.

Ecuaţia de viteză pentru transformarea considerată are forma :

$$r = k_1 c_l. \qquad \text{(III, 2—8)}$$

Ţinînd seama de (III, 2—2), (III, 2—6), (III, 2—7) şi (III, 2—8), precum şi de faptul că în cazul considerat, $\nu_l = -1$, relaţia (III, 2—3) devine :

$$\bar{n}_l^0\,\frac{d\,\alpha}{dV_r} = \frac{k_1 P}{RT}\,\frac{1-\alpha}{(1+\nu\,\alpha)}. \qquad \text{(III, 2—9)}$$

Volumul reactorului V_r necesar pentru realizarea unui anumit grad de conversie rezultă prin integrarea ecuaţiei diferenţiale (III, 2—9) :

$$V_r = \frac{\bar{n}_l^0\,RT}{k_1\,P}\left[\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1-\alpha} + \nu\int_0^\alpha \frac{\alpha}{1-\alpha}\,d\alpha\right]. \qquad \text{(III, 2—10)}$$

Volumul reactorului se reduce la :

$$V_r = \frac{\bar{n}_l^0\,RT}{k_1 P}\int_0^\alpha \frac{d\,\alpha}{1-\alpha} \qquad \text{(III, 2—11)}$$

numai dacă $\nu = 0$, adică dacă reacţia are loc fără variaţie de volum. Operînd integrarea în (III, 2—11) şi ţinînd seama că $\bar{n}_l^0 = \frac{n_l^0}{t}$, rezultă :

$$V_r = n_l^0\,\frac{RT}{P}\,\frac{1}{k_1}\,\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-\alpha}. \qquad \text{(III, 2—12)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \alpha},$$

obţinem :

$$V_r = V.$$

Acest rezultat arată că doar în cazul cînd $\nu = 0$, volumul reactorului V_r este egal cu volumul accesibil reactanţilor V.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul IV

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE. ENERGIA DE ACTIVARE

În capitolele precedente a fost prezentată legătura dintre vitezele reacțiilor chimice elementare și concentrațiile reactanților. Urmează acum să fie abordată influența variațiilor de temperatură asupra vitezelor de reacție.

Vitezele reacțiilor chimice sînt foarte sensibile la variațiile de temperatură. Cu foarte puține excepții, vitezele de reacție cresc repede cînd temperatura se ridică. Astfel, conform unei reguli empirice aproximative, reacțiile își dublează iar uneori triplează viteza la fiecare ridicare a temperaturii cu 10°C (în jurul temperaturii ordinare). Această regulă poate fi exprimată prin relația :

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \sim 2-3,$$

care definește *coeficientul de temperatură* al vitezelor de reacție, unde k_t și k_{t+10} sînt constante de viteză, la temperatura t și la o temperatură cu 10°C mai ridicată. Pentru aprecierea influenței temperaturii, relația oferă doar o metodă aproximativă deoarece coeficientul de temperatură scade în general odată cu creșterea temperaturii.

Dacă raportăm reacțiile chimice la ciocnirile intermoleculare, considerabila influență a temperaturii asupra vitezelor de reacție este surprinzătoare. În adevăr, așa cum reiese din expresia numărului de ciocniri [1]), acesta variază cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute. Pentru o ridicare a temperaturii cu 10°C, creșterea sa este abia 2%, pe cînd creșterea vitezei de reacție este de 100—200 ori mai mare. Pentru o cunoaștere mai completă a actului cinetic fundamental, apare deci clară importanța studiului influenței temperaturii asupra vitezelor de reacție.

1. ECUAȚIA LUI ARRHENIUS

Creșterea considerabilă a vitezelor de reacție sub acțiunea ridicării de temperatură este cunoscută de mult vreme. Hood [2]), cel dintîi, a descoperit pe cale empirică că variația constantei de viteză k cu temperatura absolută T decurge conform ecuației :

$$\log k = A - \frac{B}{T} \qquad \text{(IV, 1—1)}$$

---

[1]) Vol. II, 1, ecuațiile (III, 2—29) și (II, 2—32).
[2]) J. J. Hood, *Phil. Mag.*, **6**, 371 (1878); **20**, 323 (1885).

în care A și B sînt constante. O semnificare teoretică a fost atribuită ecuației de van't Hoff [1]), pornind de la influența temperaturii asupra constantelor de echilibru. Ideea a fost dezvoltată de Arrhenius și aplicată cu succes la mai multe reacții. Ca recunoaștere a importanței operei sale, ecuația precedentă scrisă obișnuit sub forma

$$k = A\, e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (IV, 1-2)$$

este denumită „ecuația lui Arrhenius". Constanta A se numește *factor preexponențial*, iar E *energie de activare*.

Multiplele puncte de vedere din care poate fi privită energia de activare vor fi prezentate treptat, odată cu îmbogățirea informației teoretice despre procesele chimice. Aici să considerăm energia de activare ca exces de energie peste medie, cu care sînt prevăzute *moleculele active*, singurele care participă direct la reacția chimică. Pentru a deduce ecuația lui Arrhenius să considerăm variația constantei de echilibru K_c cu temperatura [2]):

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}, \qquad (IV, 1-3)$$

unde ΔE reprezintă variația energiei totale de reacție. Pentru o reacție de forma generală:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots + \nu'_i A'_i + \ldots,$$

echilibrul este atins cînd vitezele v și v' ale celor două reacții opuse se egalează, adică:

$$v = v'$$

$$k[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2} \ldots [A_i]^{\nu_i} \ldots = k'[A'_1]^{\nu'_1}[A'_2]^{\nu'_2} \ldots [A'_i]^{\nu'_i} \ldots;$$

$$\frac{[A'_1]^{\nu'_1}[A'_2]^{\nu'_2} \ldots}{[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2} \ldots} = \frac{k}{k'}, \qquad (IV, 1-4)$$

$[A_1], \ldots [A'_1] \ldots$ sînt *concentrațiile de echilibru*, iar k, k' constantele de viteză ale reacțiilor corespunzătoare. Prin definiție:

$$K_c = \frac{[A'_1]^{\nu'_1}[A'_2]^{\nu'_2} \ldots}{[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2} \ldots} = \frac{k}{k'}, \qquad (IV, 1-5)$$

---

[1]) J. H. VAN'T HOFF, „Études de dynamique chimique", Amsterdam, 1884.

[2]) Vol. I, 1, ecuația (II, 4—3).

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

iar din (IV, 1—3) rezultă :

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}\ln k'}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta E}{RT^2}. \qquad \text{(IV, 1—6)}$$

Această expresie poate fi scindată în două ecuații :

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E}{RT^2} + C; \quad \frac{\mathrm{d}\ln k'}{\mathrm{d}T} = \frac{E'}{RT^2} + C,$$

în care C este o constantă, iar $E - E' = \Delta E$. Experiența a arătat că influența temperaturii asupra constantelor de viteză poate fi cel mai bine redată, egalînd constanta C cu zero. Constanta de viteză k, a reacției directe, este deci legată de temperatură printr-o ecuație de forma :

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E}{RT^2}, \qquad \text{(IV, 1—7)}$$

analogă întru totul cu izocora de reacție (IV, 1—3). Integrînd-o, rezultă :

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}, \qquad \text{(IV, 1—8)}$$

unde ln A este constanta de integrare. Este una din expresiile ecuației lui Arrhenius. Trecînd de la logaritmi la exponențială, regăsim forma (IV,1—2) a ecuației lui Arrhenius. Factorul preexponențial A este numit adesea *factor de frecvență*.

Exponențiala $e^{-\frac{E}{RT}}$ este factorul lui Boltzmann, egal cu fracțiunea de molecule [1]) cu o energie (pro mol) superioară valorii E. Aceasta poate fi identificată cu fracțiunea moleculelor active. Energia E astfel definită reprezintă *energia de activare* a procesului :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots \rightarrow \text{Produși}$$

Ca și ecuația fundamentală (I, 1—20), ecuația lui Arrhenius este aplicabilă nu numai la reacții omogene în fază gazoasă ci și la reacții în soluții, precum și la procese în sisteme eterogene. În lumina acestei ecuații, cunoașterea factorilor care determină constanta de viteză implică cunoașterea energiei de activare E și a factorului de frecvență A. Valoarea lor poate fi determinată experimental, sau dedusă și calculată teoretic. Aici vom schița numai principiile metodelor experimentale de determinare. Metodele teoretice, cărora li s-au consacrat numeroase eforturi, vor fi prezentate în alineatele următoare.

[1]) Vol. II, 1, ecuația (II, 8—11).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru determinarea experimentală a energiei de activare E se poate elimina constanta A din ecuația (IV, 1—8), utilizînd două valori k_1 și k_2 ale constantei k, obținute la temperaturile T_1 și T_2. Rezultă relația :

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{2{,}303\ R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \qquad \text{(IV, 1—9)}$$

din care se calculează E. Mai frecvent însă se determină energia de activare pe cale grafică. Într-un sistem de două axe rectangulare se reprezintă, în funcție de $\frac{1}{T}$, valorile $\log k$ obținute experimental la mai multe temperaturi (fig. IV—1). Rezultă în general o dreaptă, din a cărei pantă, egală cu $-\frac{E}{2{,}303\ R}$, se deduce energia de activare E. Figura IV — 1 se referă la

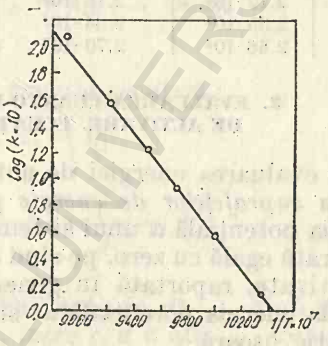


Fig. IV—1. — .Influența temperaturii asupra descompunerii protoxidului de azot.

reacția de descompunere a protoxidului de azot [1] :

$$2\ N_2O \rightarrow 2\ N_2 + O_2$$

Potrivit cerințelor ecuației lui Arrhenius, valorile experimentale $\log k$ se așază pe o dreaptă, într-un larg domeniu de temperatură.

Cunoscînd energia de activare, se poate obține ușor factorul preexponențial A, din valoarea acesteia și a constantelor de viteză, aplicînd direct ecuația (IV, 1—8).

În tabloul IV—1 sînt date atît valorile experimentale ale constantelor cinetice pentru mai multe temperaturi, cît și cele calculate cu ajutorul ecuației lui Arrhenius, referitoare la cîteva reacții elementare. Din remarcabila concordanță dintre datele experimentale și calculate, rezultă că ecuația lui Arrhenius poate reproduce cu succes influența temperaturii asupra constantelor de viteză. De observat valoarea redusă atît a factorului preexponențial cît și a energiei de activare în cazul reacției trimoleculare de formare a bromurii de nitrozil.

---

[1] C. N. Hinshelwood, R. E. Bark, *Proc. Roy. Soc.*, **A 106**, 284 (1924); C. N. Hinshelwood, „Reaktionskinetik gasförmiger Systeme", Leipzig, 1928, p. 15.

TABLOUL IV – 1

Constante cinetice experimentale și după ecuația lui Arrhenius

T, °K	k, s^{-1}		T, °K	k, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	
	experim.	calc.		experim.	calc.
$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ $A = 4{,}95 \cdot 10^{13}$ $E = 24\,710$ cal [1]			$2HI \rightarrow H_2 + I_2$ $A = 9{,}17 \cdot 10^{10}$ $E = 44\,450$ cal [2]		
273,1	$7{,}87 \cdot 10^{-7}$	$7{,}67 \cdot 10^{-7}$	556	$3{,}52 \cdot 10^{-7}$	$3{,}11 \cdot 10^{-7}$
288,1	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$	$0{,}82 \cdot 10^{-5}$	575	$1{,}22 \cdot 10^{-6}$	$1{,}18 \cdot 10^{-6}$
298,1	$3{,}38 \cdot 10^{-5}$	$3{,}43 \cdot 10^{-5}$	629	$3{,}02 \cdot 10^{-5}$	$3{,}33 \cdot 10^{-5}$
308,1	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$	$1{,}36 \cdot 10^{-4}$	647	$8{,}59 \cdot 10^{-5}$	$8{,}96 \cdot 10^{-5}$
318,1	$4{,}98 \cdot 10^{-4}$	$4{,}73 \cdot 10^{-4}$	666	$2{,}19 \cdot 10^{-4}$	$1{,}92 \cdot 10^{-4}$
328,1	$1{,}50 \cdot 10^{-3}$	$1{,}60 \cdot 10^{-3}$	683	$5{,}12 \cdot 10^{-4}$	$5{,}53 \cdot 10^{-4}$
338,1	$4.87 \cdot 10^{-3}$	$4{,}84 \cdot 10^{-3}$	700	$1{,}16 \cdot 10^{-3}$	$1{,}21 \cdot 10^{-3}$
	k, $l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$		716	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$	$2{,}53 \cdot 10^{-3}$
$2\,NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$ $A = 2{,}70 \cdot 10^4$ $E = 1\,300$ cal [3]			781	$3{,}95 \cdot 10^{-2}$	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$
265,2	$2{,}12 \cdot 10^3$	$2{,}16 \cdot 10^3$			
273,7	$2{,}35 \cdot 10^3$	$2{,}34 \cdot 10^3$			
288	$2{,}68 \cdot 10^3$	$2{,}70 \cdot 10^3$			

2. EVALUAREA CUANTO-MECANICĂ A ENERGIEI DE ACTIVARE. ECUAȚII FUNDAMENTALE

Pentru evaluarea energiei de activare a reacțiilor chimice se utilizează *metoda suprafețelor de energie potențială*. Prin această metodă se obține energia potențială a unui sistem în raport cu energia atomilor separați, considerată egală cu zero, pe cînd energia de activare reprezintă energia stării activate, raportată în general la starea inițială a sistemului. Trecerea de la energia potențială a sistemului la energia de activare este însă o operație ușoară.

În aproximația Born-Oppenheimer [4]), determinarea suprafeței de energie potențială proprie unei reacții chimice, implică rezolvarea ecuației electronice a lui Schrödinger :

$$\sum \Delta_i \psi_{el.} + \frac{8\,\pi^2 m_0}{h^2}\left[E - e^2\left(\sum_{j \neq j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{R_{jj'}} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i \neq i'} \frac{1}{r_{ii'}}\right)\right]\psi_{el} = 0, \qquad \text{(IV, 2–1)}$$

în care însumările în raport cu j, j' se referă la nuclee, în raport cu i, i' la electroni și în raport cu i, j la interacțiile dintre nuclee și electroni; m_0 este masa comună a electronilor.

Pentru tratarea cuanto-mecanică a moleculelor cu mulți electroni a fost dezvoltată aproximația funcțiilor de spin [5]). Într-o moleculă formată

---

[1]) F. Daniels, E. H. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 53 (1921).
[2]) M. Bodenstein, *Z. phys. Chem.*, **13**, 56 (1894); **22**, 1 (1897); **29**, 295 (1899).
[3]) M. Trautz, V. P. Dalal, *Z. anorg. Chem.*, **102**, 149 (1918).
[4]) Vol. I, 1, p. 373.
[5]) H. Eyring, the late J. Walter, G. E. Kimball, „Quantum Chemistry", New York, London, Sydney, 1967, p. 232.
R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, „Quantum Chemistry", New York, London, 1959, p. 99.
Vol. 1, 1, p. 407.

BCU Cluj / BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

din n atomi, se atribuie fiecărui atom un electron de valență. Utilizînd funcții proprii monoelectronice, să însemnăm cu $a(x, y, z)$, $b(x, y, z)$ ... $n(x, y, z)$ orbitalele celor n atomi și cu x_i, y_i, z_i coordonatele electronului i. Pentru prescurtare să însemnăm cu $a(1)$, $b(2)$, $c(3)$... $n(n)$ funcțiile proprii ale celor n electroni. În această notație $a(1)...n(n)$ reprezintă $a(x_1\, y_1\, z_1)$... $n(x_n y_n z_n)$. Funcțiile rezultate din permutarea numerelor $1, 2...n$, sînt de asemenea funcții proprii. Pentru a obține funcții proprii complete, fiecare din funcțiile precedente trebuie multiplicate cu funcții de spin de tipul $\alpha(1)$, $\alpha(2)$, $\beta(3)$... $\alpha(n)$. Conform principiului lui Pauli, la interschimbarea electronilor sînt permise numai funcții antisimetrice. Funcții proprii complete sînt deci combinațiile liniare:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} (a\ \alpha)_1 & (b\ \alpha)_1 & (c\ \beta)_1 & \dots & (n\ \alpha)_1 \\ (a\ \alpha)_2 & (b\ \alpha)_2 & (c\ \beta)_2 & \dots & (n\ \alpha)_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ (a\ \alpha)_n & (b\ \alpha)_n & (c\ \beta)_n & \dots & (n\ \alpha)_n \end{vmatrix}, \qquad \text{(IV, 2—2)}$$

unde $(a\ \alpha)_1 = a(1)\ \alpha(1)...$

Energia sistemului este dată de ecuația seculară:

$$|H_{ij} - S_{ij}\, E| = 0, \qquad \text{(IV, 2—3)}$$

în care:

$$H_{ij} = \int \varphi_i^*\, H \varphi_j\, d\tau, \quad S_{ij} = \int \varphi_i^*\, \varphi_j\, d\tau. \qquad \text{(IV, 2—4)}$$

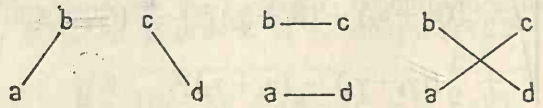
Să împărțim cei n atomi în perechi (a, b), (c, d) ... și să presupunem că între atomii a, b există o legătură, între c, d o alta... Pentru aceasta, electronii de legătură trebuie să aibă spin antiparalel adică $S_z = 0$: moleculele sînt în stare singlet. Se poate demonstra că în acest caz, numărul funcțiilor proprii este dat de relația [1]):

$$\frac{n!}{2^{\frac{n}{2}} \left[\frac{n}{2}\right]!}. \qquad \text{(IV, 2—5)}$$

Spre exemplu, pentru $n = 4$, se obțin 3 funcții proprii de legătură, date de expresii de forma:

$$\psi = \sum c_i\, \varphi_i. \qquad \text{(IV, 2—6)}$$

Legăturile dintre cei 4 atomi pot fi reprezentate prin schemele:



[1]) Vol. I, 1, p. 408.

Dar nu toate funcțiile date de (IV, 2—6) sînt liniar independente. Numărul acestora este dat de relația :

$$\frac{n!}{\left[\frac{n}{2}\right]!\left[\frac{n}{2}+1\right]!}. \qquad \text{(IV, 2—7)}$$

În exemplul $n = 4$, numărul funcțiilor liniar independente se reduc de la trei la două. A treia reprezintă o combinație a primelor două. Structurile corespunzătoare funcțiilor liniar independente se numesc *structuri canonice* [1]).

Energia sistemului de 4 atomi poate fi dedusă deci din determinantul secular :

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - S_{AA} E & H_{AB} - S_{AB} E \\ H_{AB} - S_{AB} E & H_{BB} - S_{BB} E \end{vmatrix} = 0, \qquad \text{(IV, 2—8)}$$

în care :

$$H_{AA} = Q - \frac{1}{2}[(ac) + (ad) + (bc) + (bd)] + [(ab) + (cd)],$$

$$H_{BB} = Q - \frac{1}{2}[(ab) + (cd) + (ad) + (bc)] + [(ac) + (bd)],$$

$$H_{AB} = \frac{1}{2}[Q + (ab) + (ac) + (bd) + (cd)] - 2[(ad) + (bc)], \qquad \text{(IV, 2—9)}$$

Q este energia coulombiană :

$$Q = \int abcd\ \mathrm{H}\ abcd\ \mathrm{d}\tau, \qquad \text{(IV, 2—10)}$$

a, b, c, d fiind funcțiile monoelectronice definite mai înainte.
Celelalte notații reprezintă integrale de schimb, cu următoarele semnificări :

$$\alpha_1 = (ab) = \int abcd\ \mathrm{H}\ bacd\ \mathrm{d}\tau, \qquad \alpha_2 = (cd) = \int abcd\ \mathrm{H}\ abdc\ \mathrm{d}\tau,$$

$$\beta_1 = (ad) = \int abcd\ \mathrm{H}\ dbca\ \mathrm{d}\tau, \qquad \beta_2 = (bc) = \int abcd\ \mathrm{H}\ acbd\ \mathrm{d}\tau, \qquad \text{(IV, 2—11)}$$

$$\gamma_1 = (ac) = \int abcd\ \mathrm{H}\ cbda\ \mathrm{d}\tau, \qquad \gamma_2 = (bd) = \int abcd\ \mathrm{H}\ adcb\ \mathrm{d}\tau.$$

Neglijînd contribuția integralelor de acoperire, se obține pentru energia sistemului :

$$E = Q \pm \sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha_1+\alpha_2) - (\beta_1+\beta_2)]^2 + \frac{1}{2}[(\beta_1+\beta_2) - (\gamma_1+\gamma_2)]^2 + \frac{1}{2}[(\gamma_1+\gamma_2) - (\alpha_1+\alpha_2)]^2}. \qquad \text{(IV, 2—12)}$$

[1]) Structurile canonice se pot stabili după regula lui Rumer : vol. I, 1, p. 410.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dintre cele două soluții, cea cu semnul minus înaintea radicalului, corespunde stării de energie minimă în raport cu electronii separați, adică sistemului cel mai stabil. Punînd:

$$\alpha_1+\alpha_2 = \alpha, \quad \beta_1 + \beta_2 = \beta, \gamma_1+\gamma_2= \gamma, \qquad \text{(IV, 2—13)}$$

ecuația precedentă devine:

$$E = Q - \sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha-\beta)^2 + (\beta-\gamma)^2 + (\gamma-\alpha)^2]}. \qquad \text{(IV, 2—14)}$$

Această expresie a fost dedusă prima dată de London [1]).

Semnificarea cantităților din (IV, 2—14) rezultă imediat din considerațiile următoare. Îndepărtînd la infinit electronii c, d, ecuația (IV, 2—12) se reduce la expresia:

$$E_{ab} = Q_{ab} + \alpha_1, \qquad \text{(IV, 2—15)}$$

în care E_{ab}, Q_{ab} și α_1 sînt energiile perechilor de electroni care formează legătura a—b. Dacă cei 4 atomi A, B, C, D pot forma moleculele biatomice A—B, B—C, C—D, A—D, B—C, B—D, repetînd procedeul îndepărtării a cîte doi electroni și pentru celelalte legături se obțin succesiv relațiile:

$$E_{bc} = Q_{bc} + \beta_2, \quad E_{cd} = Q_{cd} + \alpha_2, \quad E_{ad} = Q_{ad} + \beta_1,$$
$$E_{ac} = Q_{ac} + \gamma_1, \quad E_{bd} = Q_{bd} + \gamma_2. \qquad \text{(IV, 2—16)}$$

În figura IV—2 sînt reprezentate energiile coulombiene și de schimb

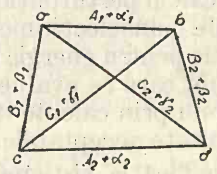


Fig. IV—2. — Energiile coulombiene și de schimb pentru un sistem de 4 electroni.

pentru sistemul celor 4 electroni. Energia coulombiană Q rezultă din însumarea energiilor Q_{ab}, ...

$$Q = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{cd} + Q_{ac} = Q_{bd}. \qquad \text{(IV, 2—17)}$$

Pentru un sistem format din 3 atomi și 3 electroni, ecuația energiei poate fi dedusă din ecuația sistemului de 4 atomi și 4 electroni, tratat mai înainte. Îndepărtînd la infinit unul din cei 4 electroni, spre exemplu electronul d, aranjamentul din figura IV—2 se reduce la figura IV—3. Cantitățile Q_{cd}, Q_{bc}, Q_{ac} și α_2, β_2, γ_1 dispar. Însemnînd cantitățile Q_{ab}, Q_{ad}, Q_{bd} prin A, B, C și α_1, β_1, γ_2 prin α, β, γ, ecuația (IV, 2—12) ia forma:

$$E = Q - \sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha-\beta)^2 + (\beta-\gamma)^2 + (\gamma-\alpha)^2]}, \qquad \text{(IV, 2—18)}$$

[1]) F. London, *Z. Elektrochem.*, 35, 352 (1929).

identică cu (IV, 2—14) în care însă integralele α, β, γ se referă la perechi de electroni pe cînd în (IV, 2—14) ele reprezintă fiecare suma a două integrale de schimb, pentru două perechi de electroni. Energia coulombiană se compune acum din suma $A+B+C$:

$$Q = A+B+C, \qquad \text{(IV, 2—19)}$$

deoarece nu mai sînt de considerat decît trei legături.

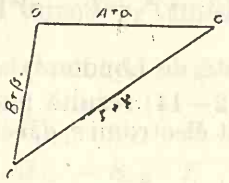


Fig. IV—3. — Energiile coulombiene și de schimb pentru un sistem de 3 electroni.

Deși numai sistemele cu 4 și 3 electroni sînt mai frecvent întîlnite, este necesar uneori să se abordeze și sisteme de 5, 6 sau mai mulți electroni. Funcția de undă exactă, pentru un sistem de n electroni, este o funcție complicată de 3 n coordonate care conține, așa cum reiese din (IV, 2—1), distanțele interelectronice $r_{ii'}$. Dar cu ajutorul unei asemenea funcții de undă, problema a n electroni nu poate fi rezolvată și trebuie introduse simplificări radicale. O primă aproximație constă în a admite că funcțiile proprii ale sistemului pot fi reprezentate ca produse de funcții de undă monoelectronice. Procedeul nu conduce la rezultate acceptabile nici în cazul simplu al moleculei de hidrogen [1]). Luînd însă ca bază aceste funcții, se poate efectua un calcul perturbațional [2]) de primul ordin în care se poate presupune că funcțiile monoelectronice sînt ortogonale. Cu această simplificare se obține o expresie pentru energia sistemului care conține integrale coulombiene și de schimb, care se evaluează din date experimentale obținute la sisteme simple și nu prin calcule directe. Cu toate aproximațiile introduse, procedeul dă rezultate acceptabile pentru interpretarea proceselor chimice.

De menționat că la sistemele cu număr impar de electroni se procedează ca la sistemul cu 3 electroni: se consideră sistemul cu un electron în plus, se îndepărtează unul din electroni la infinit și se elimină termenii care-l conțin.

Energia E care figurează în ecuațiile (IV, 2—12), (IV, 2—14), (IV, 2—18) reprezintă energia potențială a sistemelor considerate, în raport cu energia atomilor izolați, considerată energie de zero. Energia de activare E_a este însă raportată la energia stării inițiale ca energie de zero. Legătura dintre cele două mărimi E și E_a va fi considerată ulterior. Aici să ne oprim numai la obținerea unei imagini mai concrete a energiei de activare. În acest scop să considerăm o reacție chimică la care participă un atom X și o moleculă biatomică YZ:

$$X + YZ = XY + Z$$

---

[1]) Vol. I, 1, p. 375.
[2]) Vol. I, 1, p. 315.

Atomii Y și Z sînt reuniți în molecula YZ printr-o singură legătură, mijlocită de 2 electroni cu spin antiparalel, pe cînd atomul X dispune de un electron neîmperecheat. Apropiind atomul X de molecula YZ, interacția dintre cei trei atomi produce o descreștere a energiei de schimb, legătura dintre Y și Z slăbește și cei doi atomi tind să se separe. Continuînd apropierea atomului X de YZ, energia potențială a sistemului crește, odată cu intensificarea repulsiei dintre X și YZ și cu diminuarea atracției dintre

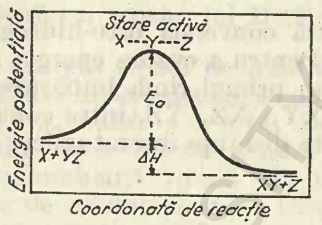


Fig. IV—4. — Variația energiei potențiale în reacția $X + YZ \rightarrow XY + Z$.

Y și Z. Se ajunge treptat la un punct în care atomul Z începe să fie respins; cînd distanța dintre X și Y se reduce la o distanță interatomică normală, atomul Z este respins. Variația energiei potențiale a sistemului poate fi reprezentată prin curba din figura IV—4, din care se vede că mai înainte ca reacția $X + YZ \rightarrow XY + Z$ să aibă loc, reactanții trebuie să ajungă la energia reprezentată prin maximul curbei și să escaladeze o *barieră de energie*. Diferența dintre energia stării inițiale a sistemului și energia care corespunde la maximul curbei de energie potențială, adică la punctul culminant al barierei, reprezintă *energia de activare* E_a a reacției. Configurația participanților la reacție, X...Y ... Z, în punctul de maxim al curbei, constituie *starea activă* a reacției sau *complexul activat*. În această stare, atomii sînt dispuși în așa fel unul față de celălalt încît Y poate fi asociat, cu aceeași îndreptățire, atît cu X cît și cu Z, iar o infimă deplasare a acestuia va putea duce fie la formarea produșilor XY+Z, fie la revenirea în starea inițială.

Curba energiei potențiale din figura IV—4, poate fi utilizată și pentru reprezentarea reacției inverse:

$$XY + Z \rightarrow X + YZ$$

Starea activă este identică cu cea din reacția directă dintre X și YZ și aceeași barieră de energie potențială urmează să fie escaladată. Față de noua stare inițială, bariera de energie este acum $E+\Delta H$ sau $E + \Delta E$, după cum reacția are loc la presiune constantă sau la volum constant. Mărimea ΔH reprezintă entalpia de reacție, iar ΔE variația energiei totale de reacție.

În concepția clasică moleculele care urmează să reacționeze trebuie să treacă bariera de energie potențială înainte de a se transforma în produși de reacție. După mecanica cuantică există însă o anumită probabilitate ca și moleculele cu o energie mai redusă să treacă din starea inițială în starea finală datorată unui *efect de tunel* [1]). Este un efect slab care poate fi neglijat fără eroare sensibilă.

[1]) Vol. I, 1, p. 287.

3. SUPRAFEȚE DE ENERGIE POTENȚIALĂ. METODA SEMIEMPIRICĂ DE EVALUARE A ENERGIEI POTENȚIALE, DUPĂ EYRING ȘI POLANYI

Primele încercări de a calcula energia de activare din mărimi atomice și moleculare au fost făcute de Eyring și Polanyi [1]) pentru reacția relativ simplă :

$$H + o\,H_2 \rightarrow p\,H_2 + H$$

care reprezintă conversia orto-hidrogenului în para-hidrogen prin atomi de hidrogen. Pentru a evalua energia E din ecuația (IV, 2—18) trebuie să se cunoască în primul rînd, împărțirea energiilor de legătură, care revin moleculelor XY, XZ, YZ, între contribuțiile coulombiene și de schimb, pentru diferite distanțe interatomice, r_1, r_2, r_3 (fig. IV—5). În cazul particular al moleculei H_2, părea posibil să se obțină valorile celor două energii din soluțiile integralelor lui Heitler și London [2]). Rezultatele s-au dovedit însă nesatisfăcătoare.

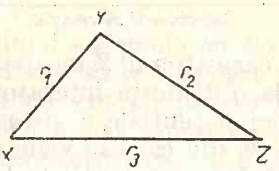


Fig. IV—5. — Distanțele interatomice r_1, r_2, r_3.

Examinînd diferitele posibilități, Eyring și Polanyi [3]) au dezvoltat, pentru soluționarea problemei, un procedeu cunoscut sub numele de *metoda semiempirică*. La baza metodei stă faptul că energia potențială totală a unei molecule biatomice poate fi obținută din date spectroscopice sau poate fi calculată cu ajutorul ecuației lui Morse [4]) :

$$E = D\,[e^{-2a(r-r_0)} - 2\,e^{-a(r-r_0)}], \qquad (IV,\ 3-1)$$

în care D reprezintă energia de disociere a moleculei, plus energia de zero ; r_0 este distanța de echilibru dintre atomii din molecula normală, iar $a = 0{,}1227\ \omega_0 \left(\frac{\mu}{D}\right)^{1/2}$, ω_0 fiind frecvența de vibrație a atomilor la echilibru, iar μ, masa redusă a moleculei. În general, atît D, ω_0 cît și r_0 se pot obține din măsurători spectroscopice. Există deci posibilitatea să se calculeze energia E a unei molecule biatomice pentru oricare distanțe interatomice. Pentru un sistem format din 3 atomi și trei electroni, energiile E_{ab}, E_{bc}, E_{ca} ale celor trei molecule biatomice XY, YZ și XZ sînt date de relațiile :

$$E_{ab} = A + \alpha, \quad E_{bc} = B + \beta, \quad E_{ac} = C + \gamma, \qquad (IV,\ 3-2)$$

---

[1]) H. Eyring, M. Polanyi, *Z. phys. Chem.*, B, 12, 279 (1931).
[2]) Vol. I, 1, p. 375, Apendice XIII, p. 521.
[3]) H. Eyring, M. Polanyi, op. cit.
[4]) Vol. II, 1, ecuația (XVI, 5—12).

care se obține din ecuația (IV, 2—18) îndepărtînd la infinit succesiv atomii Z, Y, X, după procedeul aplicat la obținerea diagramei din figura IV—3. Aplicînd ecuația lui Morse, se pot calcula energiile E_{ab}, E_{bc}, E_{ac} pentru oricare valori ale distanțelor interatomice r_1, r_2, r_3 (fig. IV—5).

Fiecare din ecuațiile (IV, 3—2) conține două necunoscute. Pentru a determina perechile de mărimi A, α, ... se admite că energia coulombiană formează o fracțiune anumită din energia totală de legătură, adică: $\frac{A}{E_{ab}} = \frac{B}{E_{bc}} = \frac{C}{E_{ac}} = \rho$, $\rho < 1$. Conform teoriei lui Heitler și London privind molecula de hidrogen, din energia totală de legătură, 14—15% formează energia coulombiană. Rezultate satisfăcătoare se obțin admițînd că această fracțiune este egală cu 14%, adică $\rho = 0{,}14$. Rezultă astfel energiile coulombiene A, B, C din care, ținînd seamă de ecuația (IV, 2—19), se deduce energia coulombiană totală Q; din ecuațiile (IV, 3—2) se obțin imediat energiile de schimb α, β, γ. Dispunem astfel de toate elementele necesare pentru a putea evalua energia potențială totală E în raport cu energia atomilor separați, ca energie de zero, pentru toate configurațiile posibile pe care le pot forma cei trei atomi.

Reprezentarea grafică a rezultatelor necesită un spațiu cuadridimensional: o dimensiune pentru E și trei pentru cele trei distanțe interatomice r_1, r_2, r_3, presupuse că variază independent. Se poate introduce însă o simplificare, pe baza faptului că energia potențială a sistemului este minimă cînd atomii X, Y, Z, se află pe o linie dreaptă adică energia de activare are valoarea cea mai redusă cînd X se apropie de YZ parcurgînd dreapta care unește atomii Y, Z: aceasta trebuie să fie configurația celor trei atomi pentru care are loc reacția chimică. În acest caz distanța r_3 apare ca sumă a celorlalte două distanțe, r_1 și r_2 (fig. IV—6). Rămîn astfel numai două distanțe care pot varia independent. Reprezentarea variației energiei potențiale cu distanțele interatomice se reduce acum la un model tridimensional. Rezultatul unei asemenea reprezentări formează o suprafață, numită *suprafața energiei potențiale.*

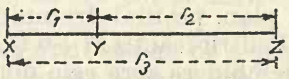


Fig. IV—6. — Sistemul liniar de 3 atomi.

Mai convenabilă este însă o reprezentare în plan, în care diferitele curbe unesc punctele corespunzătoare configurațiilor care au aceeași energie. Diagramele astfel obținute sînt adesea numite de asemenea suprafețe de energie potențială.

O suprafață tipică de energie potențială este schițată în figura IV—7. Distanțele dintre X și Y sînt purtate în abscise iar dintre Y și Z în ordonate. Curbele unesc puncte de aceeași energie. În regiunile în care curbele sînt dense, energia sistemului variază repede cu distanțele interatomice. La întocmirea diagramei s-au utilizat axe rectangulare.

În limbaj topografic, se poate spune că diagrama din figură constă din două văi, paralele cu cele două axe, separate printr-o trecătoare în formă de șa. Punctul de pe culmea trecătorii formează vîrful de șa. O secțiune prin diagrama paralelă cu axa r_1, la distanță mai mare r_2, redă curba

de energie potențială a moleculei XY iar o secțiune similară, paralelă cu axa r_2, dă variația energiei potențiale cu distanța dintre Y, Z. Regiunea inferioară din dreapta figurii reprezintă energia reactanților cînd Y și Z sînt la distanță interatomică normală dar X este la distanță mare :

$$X \overset{r_1}{\cdots\cdots} Y \overset{r_2}{\cdots} Z$$

Starea finală, în care distanța r_1 este mică și r_2 mare :

$$X \overset{r_1}{\cdots} Y \overset{r_2}{\cdots\cdots} Z$$

se află sus, în stînga diagramei. În decursul reacției $X+YZ \rightarrow XY+Z$, sistemul trebuie să treacă de la colțul de jos din dreapta, la colțul de sus

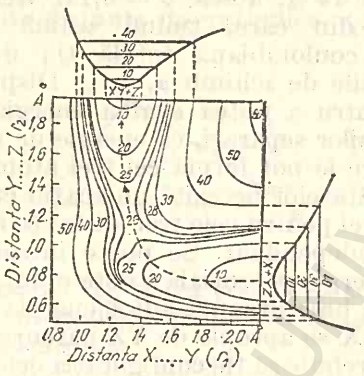


Fig. IV—7. — Suprafață de energie potențială pentru reacția $X + YZ \rightarrow XY + Z$.

din stînga diagramei. Drumul de energie minimă urmat este indicat prin linia întreruptă : sistemul trece din valea est-vest, peste culmea trecătorii, în valea nord-sud. Din mersul acestei linii se pot obține indicații despre pozițiile relative ale celor trei atomi în decursul reacției. Cînd X se apropie de YZ, distanța dintre Y+Z crește ; pe culmea trecătorii distanța dintre X și Y devine comparabilă cu distanța dintre Y și Z : Y poate fi asociat tot așa de bine cu X ca și cu Z. Acest moment caracterizează *starea activă* a sistemului. În plan, profilul drumului urmat de reacție este reprezentat în figura IV—8. Pentru reacția $H+o\,H_2 \rightarrow pH_2+H$, apare pe culmea trecătorii un bazin cu deschidere spre cele două văi. Convențional drumul urmat în decursul reacției se reprezintă prin curba din figura IV—9, care, spre

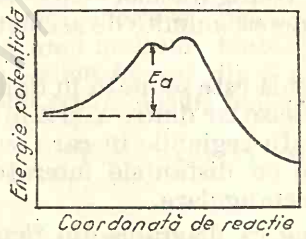


Fig. IV—8. — Profilul drumului urmat în reacția $H+H_2 \rightarrow H_2 + H$.

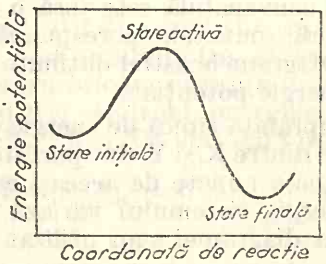


Fig. IV—9. — Variația energiei potențiale în decursul reacției.

deosebire de cea din figura IV—4, are extremitățile întoarse în sus, pentru a indica vibrația nucleelor, adică variația energiei potențiale cu distanța, în starea inițială (stînga) și finală (dreapta).

Așa cum s-a semnalat mai înainte, ecuația (IV, 2—18) dă valoarea energiei potențiale a sistemului în raport cu energia atomilor separați, considerată energie de zero. Energia de activare este însă raportată la energia stării inițiale, ca energie de zero. Pentru reacții de forma $X+YZ \rightarrow XY+Z$, legătura dintre cele două mărimi este invederată în figura IV—10.

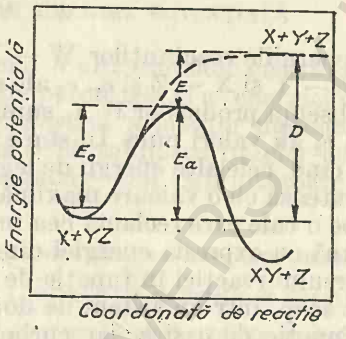


Fig. IV—10. — Energia de activare clasică și reală.

Energia potențială a stării active, dată de ecuația (IV, 2—18) este reprezentată prin E; energia clasică de activare, adică diferența dintre energia stării active și energia cea mai coborîtă a stării inițiale este E_a. Suma $E+E_a$ este numeric egală cu energia de disociere D a moleculei YZ, plus energia de zero [1]). Energia de activare la zero absolut, E_0 este dată de expresia:

$$E_0 = E_a + \sum \frac{1}{2} h \nu_a - \sum \frac{1}{2} h \nu_i, \qquad \text{(IV, 3—3)}$$

în care ν_a și ν_i reprezintă frecvențele de vibrație ale componentelor sistemului în starea activă și starea inițială. Modurile de vibrație ale reactanților sînt în general cunoscute, iar ale stării active pot fi deduse din suprafața de energie potențială [2]).

Suprafața de energie potențială a unui sistem de 4 particule implică 4 parametri (fig. IV—11). Reprezentarea sa reclamă mai mult decît trei

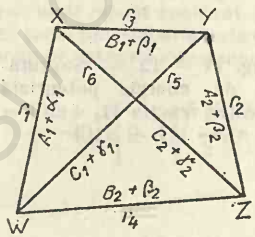


Fig. IV—11. — Sistemul de 4 electroni.

[1]) Despre energia de zero: vol. I. 1, p. 298.

[2]) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, „The Theory of Rate Process", New York, London, 1911, p. 115.

dimensiuni, ceea ce nu poate fi figurat. Pentru a ocoli dificultatea s-a renunţat la reprezentarea variaţiei energiei potenţiale a sistemului în spaţiul de configuraţie şi s-a adoptat reprezentarea în aşa-numitul *spaţiu al legăturilor*. În felul acesta, energia potenţială este figurată în raport cu două energii de legătură, în loc de 6 distanţe.

Pentru schiţarea procedeului, să considerăm, spre exemplu, reacţia dintre două molecule biatomice WX, YZ:

$$\begin{array}{ccc} W-X & & W \quad X \\ & \rightarrow & | \quad\; | \\ Y-Z & & Y \quad Z \end{array}$$

Fie a_1 şi a_2 energiile reactanţilor W — X şi Y —Z, b_1 şi b_2, ale produşilor de reacţie W — Y şi X — Z şi c_1, c_2 ale sistemului W—Z şi X—Y. În starea iniţială, în absenţa produşilor W Y, suma $a_1 + a_2 = a$ are valoarea maximă, iar b_1, b_2, c_1, c_2 au valori nule. În stare finală, suma $b_1+b_2=b$ are valoarea maximă, pe cînd celelalte energii de legătură sînt disparente. Reacţia considerată debutează cu o valoare maximă a energiei, a şi sfîrşeşte cu o valoare maximă b, pe o cale care reclamă cea mai mică cheltuială de energie. Acest fapt, împreună cu expresia energiei din ecuaţia (IV, 2—12), permit reprezentarea mersului reacţiei în funcţie de două variabile din spaţiul legăturilor. În acest scop, într-un sistem de două axe rectangulare, energia E este purtată în funcţie de a şi b, iar curbele care unesc puncte de energii de legătură egale, reprezintă suprafaţa de energie potenţială din acest spaţiu.

Cea mai mică valoare a energiei E, pentru valori date energiilor a, b, se obţine pentru c minim, dacă dintre mărimile a, b, c, aceasta din urmă are cea mai mică valoare. Această condiţie este îndeplinită deoarece în perechile de atomi WZ şi XY, distanţele interatomice au cele mai mari valori. Valoarea minimă a energiei c, pentru valori a, b date, se poate determina aplicînd ecuaţia lui Morse la sistemele WZ şi XY, ca şi pentru moleculele reactanţilor şi produşilor de reacţie[1]).

În figura IV—12 este reprezentată suprafaţa de energie potenţială obţinută pentru sistemul:

$$H_2 + ICl \rightarrow HI + HCl$$

Diagrama rezultată seamănă cu suprafaţa de energie potenţială obţinută în spaţiul de configuraţie pentru sistemul format din 3 particule.

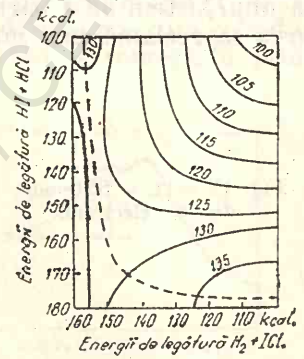


Fig. IV — 12. — Suprafaţa de energie potenţială pentru reacţia $H_2 + ICl \rightarrow HI + HCl$.

[1]) Un dispozitiv mecanic pentru evaluarea energiei c: S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER, H. EYRING: op. cit., p. 122, 123.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Calea parcursă de reacție este indicată de linia întreruptă. Sistemul pornește din regiunea în care a are valoare maximă și — pe calea de minimă rezistență — ajunge acolo unde energia b este maximă. Punctul culminant pe care trebuie să-l treacă sistemul în evoluția sa reprezintă starea activată. Energia potențială în acest punct, raportată la starea inițială, este egală cu energia de activare a reacției.

4. ALTE METODE CUANTO-MECANICE DE DETERMINARE A SUPRAFEȚELOR DE ENERGIE POTENȚIALĂ

După 1950 au fost propuse mai multe metode cuanto-mecanice de determinare a suprafețelor de energie potențială și a energiei de activare a reacțiilor chimice. O prezentare exhaustivă a acestor metode [1]) depășește cadrul acestei lucrări. Socotim însă utilă schițarea bazelor lor teoretice și sublinierea contribuției lor la o cunoaștere mai cuprinzătoare a proceselor chimice.

Sato [2]) a imaginat o metodă îmbunătățită de evaluare a energiei potențiale a unui sistem de trei atomi în care raportul $\rho = \frac{A}{E_{ab}} = \ldots$ este tratat ca funcție de distanța internucleară r. Dependența dintre ρ și r este obținută din forma curbei stării de repulsie, cunoscută de la teoria moleculei de hidrogen [3]). Pentru a forma expresia analitică a curbei de repulsie, Sato a modificat ecuația lui Morse, schimbînd semnul dintre cele două exponențiale din minus în plus și împărțind rezultatul cu 2 :

$$E_r = \frac{1}{2} D[e^{-2a(r-r_0)} + 2\, e^{-a(r-r_0)}]. \qquad \text{(IV, 4—1)}$$

Potrivit teoriei lui Heitler și London, energia potențială de repulsie a unei molecule biatomice este $E_+ = Q - \alpha$, Q fiind energia coulombiană, iar α energia de schimb. Egalînd cu expresia (IV, 4—1) rezultă :

$$Q - \alpha = \frac{1}{2} D\,[e^{-2a(r-r_0)} + 2\, e^{-a(r-r_0)}]. \qquad \text{(IV, 4—2)}$$

Tot astfel, pentru starea fundamentală a moleculei se poate scrie :

$$Q + \alpha = D\,[e^{-2a(r-r_0)} - 2\, e^{-a(r-r_0)}]. \qquad \text{(IV, 4—3)}$$

Din ecuațiile (IV, 4—2) și (IV, 4—3) se pot calcula Q și α și exprima în funcție de distanța internucleară fără ipoteza unui raport constant ρ între A și E_{ab}.

Totodată în locul funcției originale (IV, 2—18) a lui London, Sato utilizează o versiune modificată, care include integrala de acoperire S :

$$E = \frac{1}{1+S^2}\left\{Q + \sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha-\beta)^2 + (\beta-\gamma)^2 + (\gamma-\alpha)^2]}\right\}. \qquad \text{(IV, 4—4)}$$

---

[1]) Pentru o expunere sistematică : H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, „Physical Chemistry. VI A. Kinetics of Gas Reactions", New York, San Francisco, London, 1974, p. 133. Capitolul întocmit de H. Eyring și S. H. Lin.

[2]) S. Sato, *J. Chem. Phys.*, 23, 592, 2465 (1955).

[3]) Vol. I, 1, p. 377.

Se obține următoarea expresie finală a energiei E:

$$E = \frac{Q - (b\,c\,a) \pm \sqrt{\frac{1}{2}\{[(ab) - (b\,c)]^2 + [(bc) - (ac)]^2 + [(ac) - (ab)]^2\}}}{1 - \Delta_{ab}\,\Delta_{bc}\,\Delta_{ac}}, \quad \text{(IV, 4—5)}$$

în care (ab), $(bc)\ldots$ au semnificările din (IV, 2—11), iar (bca) este o integrală de dublu schimb:

$$(bca) = \int abc\, H_e\, bca\, d\tau, \quad \text{(IV, 4—6)}$$

H_e fiind hamiltonianul electronic din (IV, 2—1). Mărimile $\Delta_{ab}\ldots$ sînt integrale de acoperire, de forma:

$$\Delta_{ab} = \int ab\, d\tau, \quad \text{(IV, 4—7)}$$

a, b, c fiind funcții de undă monoelectronice care revin celor trei electroni din sistem. Expresia (IV, 4—5) se reduce la ecuația lui London dacă se neglijează produsul $\Delta_{ab}\,\Delta_{bc}\,\Delta_{ac}$ și integrala (bca).

În urma îmbunătățirii adusă de Sato metodei lui Eyring și Polanyi, dispare bazinul din figura IV—8, căruia nu i se poate atribui o semnificare fizică. Bariera de energie potențială obținută prin metoda lui Sato este însă prea îngustă, ceea ce implică un efect de tunel cu mult mai mare decît cel observat experimental.

Un alt procedeu, bazat pe ecuația originală a lui London, utilizată de Eyring și Polanyi, a fost adoptat de Cashion și Herschbach [1] pentru studiul conversiei $H + H_2$. Scriind ecuația (IV, 2—18) sub forma:

$$E_- = Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{ca} - \left\{\frac{1}{2}[(\alpha_{ab} - \alpha_{bc})^2 + (\alpha_{bc} - \alpha_{ca})^2 + (\alpha_{ca} - \alpha_{ab})^2]\right\}^{1/2} \quad \text{(IV, 4—8)}$$

Q_{ab}, $\alpha_{ab}\ldots$ se referă la integrale biatomice. Pentru a determina integralele Q_{ab}, $\alpha_{ab}\ldots$ se utilizează cea mai simplă ecuație a lui Heitler și London [2]:

$$E = Q \pm \alpha,$$

pentru curbele de energie potențială a stării electronice fundamentale $^1\sum_g^+$ și a primei stări repulsive $^3\sum_u^+$. De exemplu:

$$Q_{ab} = \frac{1}{2}(E_{-ab} + E_{+ab})\,;\ \alpha_{ab} = \frac{1}{2}(E_{-ab} - E_{+ab}). \quad \text{(IV, 4—9)}$$

Pentru evaluarea energiilor E_{-ab} și E_{+ab} se utilizează curbele de energie potențială ale moleculei de hidrogen. Metoda permite evaluarea suprafeței de energie potențială pentru reacția $H + H_2$ într-un domeniu larg de distanțe interatomice, fără a necesita ajustări empirice. O asemenea suprafață este reprezentată în figura IV—13.

Energiile sînt exprimate în kcal·mol^{-1} și raportate la energia zero a atomilor separați.

Pentru a obține suprafața de energie potențială pentru reacția $H + H_2$, Porter și Karplus [3] utilizează expresia completă (IV, 4—12) a energiei sistemului de 3 atomi. Aceasta rezultă din ecuația seculară [4]:

$$\begin{aligned} A(H_{AA} - S_{AA}\,E) + B(H_{AB} - S_{AB}\,E) &= 0, \\ A(H_{BA} - S_{BA}\,E) + B\,(H_{BB} - S_{BB}\,E) &= 0. \end{aligned} \quad \text{(IV, 4—10)}$$

---

[1] J. K. Cashion, D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2358 (1964).
[2] Vol. I, 1, p. 387.
[3] R. N. Porter, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1105 (1964).
[4] Pentru deducerea ecuației: H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, op. cit., VI A, p. 127—128. Capitolul întocmit de H. Eyring și S. W. Lin.

BCUIAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Eliminînd constantele A, B între cele două ecuații, rezultă:

$$E^2 (S_{AA} S_{BB} - S_{AB}^2) - E (H_{AA} S_{BB} + H_{BB} S_{AA} - 2 H_{AB} S_{AB}) + H_{AA} H_{BB} - H_{AB}^2 = 0. \quad \text{(IV, 4—11)}$$

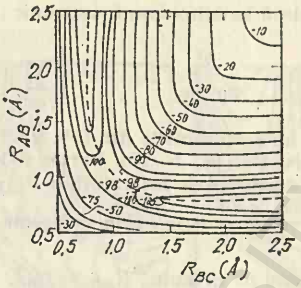


Fig. IV—13.—Suprafața de energie potențială pentru reacția $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$.

Soluțiile acestei ecuații dau valorile energiei:

$$E_{\pm} = \{(H_{AA} S_{BB} + H_{BB} S_{AA} - 2 H_{AB} S_{AB}) \pm [(H_{AA} S_{BB} + H_{BB} S_{AA} - 2 H_{AB} S_{AB})^2 - \quad \text{(IV, 4—12)}$$

$$- 4(H_{AA} H_{BB} - H_{AB}^2)(S_{AA} S_{BB} - S_{AB}^2]^{1/2}\}/2(S_{AA} S_{BB} - S_{AB}^2)$$

Această ecuație poate fi rescrisă sub forma:

$$E_{\pm} = [- C_2 \pm (C_2^2 - C_1 C_3)^{1/2}]/C_1, \quad \text{(IV, 4—13)}$$

în care:

$$C_1 = S_{AA} S_{BB} - S_{AB}^2,$$

$$C_2 = H_{AB} S_{AB} - \frac{1}{2} H_{AA} S_{BB} - \frac{1}{2} H_{BB} S_{AA}, \quad \text{(IV, 4—14)}$$

$$C_3 = H_{AA} H_{BB} - H_{AB}^2.$$

Dintre cele două soluții din (IV, 4—13) se alege E_-:

$$E_- = \frac{- C_2 - (C_2^2 - C_1 C_3)^{1/2}}{C_1}, \quad \text{(IV, 4—15)}$$

deoarece corespunde stării de cea mai mică energie în regiunea considerată. Nu vom urmări evaluarea funcțiilor C_1, C_2, C_3, care implică calcule laborioase ci vom scrie expresiile lor:

$$C_1 = 3(1 - \Delta_{ab} \Delta_{bc} \Delta_{ca})^2 - \frac{3}{2} [(\Delta_{ab}^2 - \Delta_{bc}^2)^2 + (\Delta_{bc}^2 - \Delta_{ca}^2)^2 + (\Delta_{ca}^2 - \Delta_{cb}^2)^2].$$

$$C_2 = - 3 [Q - (bca)] (1 - \Delta_{ab} \Delta_{bc} \Delta_{ca}) + \frac{3}{2} \{\Delta_{ab}^2 [2 (ab) - (bc) - (ca)] +$$

$$+ \Delta_{bc}^2 [2 (bc) - (ab) - (ca)] + \Delta_{ca}^2 [2 (ca) - (ab) - (bc)]\}, \quad \text{(IV, 4—16)}$$

$$C_3 = 3 [Q - (bca)]^2 - \frac{1}{2} \{[(ab) + (bc) - (2 ac)]^2 + [(ca) + (bc) - 2 (ab)]^2 +$$

$$+ [(ab) + (ca) - 2 (bc)]^2\}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mărimile care figurează în aceste expresii au semnificări cunoscute. Energia coulombiană Q este obținută din integrala :

$$Q = \int abc\ \mathrm{H}_e\ abc\ \mathrm{d}\tau, \qquad \text{(IV, 4—17)}$$

în care H_e reprezintă hamiltonianul electronic :

$$\mathrm{H}_e = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\ \Delta_i + e^2\left(\sum_{j\neq j'}\frac{Z_j Z_{j'}}{R_{jj'}} - \sum_{ij}\frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i\neq i'}\frac{1}{r_{ii'}}\right). \qquad \text{(IV, 4—18)}$$

Diferitele mărimi au semnificările din (IV, 2—1).

Utilizînd ecuația (IV, 4—15), Porter și Karplus au construit suprafețele de energie potențială ca funcții de distanțele interatomice R_{AB}, R_{BC} pentru diferite unghiuri de încovoiere γ. Pentru $\gamma = 0$, $\frac{1}{4}\pi$ și $\frac{1}{2}\pi$ se obțin diagrame asemănătoare, cu o singură șa, al cărei punct culminant se găsește pe dreapta $R_{AB} = R_{BC}$. Pentru $\gamma = \frac{2}{3}\pi$ care corespunde configurației de triunghi echilateral, diagrama are forma din figura IV — 14 : de-a lungul liniei $R_{AB} = R_{BC}$, curbele prezintă vîrfuri.

În figura IV — 15 este reprezentată energia potențială minimă de-a lungul parcursului reacției pentru mai multe valori γ. Cea mai mică energie implică ciocnirea directă ($\gamma = 0$).

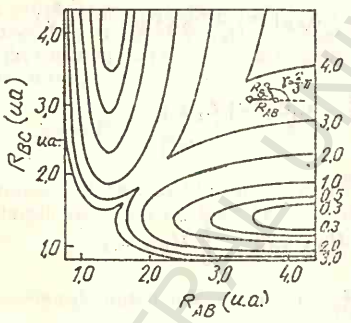


Fig. IV—14. — Suprafața de energie potențială a complexului H_3 pentru $\gamma = \frac{2}{3}\pi$.

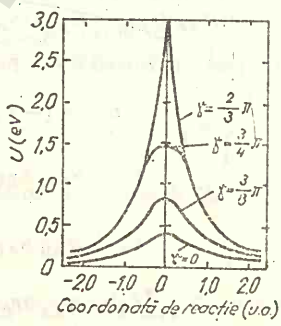


Fig. IV—15. — Energia potențială pentru H_3, de-a lungul drumului de reacție cu energie minimă.

Pentru $\gamma = \frac{2}{3}\pi$, energia parcursului de energie minimă este cu mult mai ascendentă și prezintă un vîrf ca maxim. Pentru unghiuri γ cuprinse între 0 și $\frac{2}{3}\pi$, curbele de energie potențială prezintă maxime cu mult mai coborîte decît pentru $\frac{2}{3}\pi$.

Tot pentru tratarea reacției $H + H_2$, Shavitt și colaboratorii [1]) au întrebuințat o metodă variațională pentru a face maximă energia sistemului, a cărui funcție de undă φ este reprezentată printr-o combinație de funcții de configurație Φ_r :

$$\varphi = \Sigma\, C_r \Phi_r. \qquad \text{(IV, 4—19)}$$

[1]) I. Shavitt, R. M. Stevens, F. L. Minn, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2700 (1968).

BCU ASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Funcțiile de configurație Φ_r constau din sume de determinanți Slater [1]) construiți din funcții exponențiale monoelectronice centrate pe nuclee. Calculele au fost efectuate pentru seturi de bază optimizate, constînd din 6 orbitale (1s, 1s' pe fiecare din cele 3 nuclee)) și din 15 orbitale (1s, 1s', 2 p_x, 2 p_y, 2p_z pe fiecare din cele 3 nuclee). Suprafețele de undă obținute pentru cele două seturi de orbitale sînt reprezentate în figura IV—16, în care distanțele și energiile sînt exprimate în unități atomice [2]).

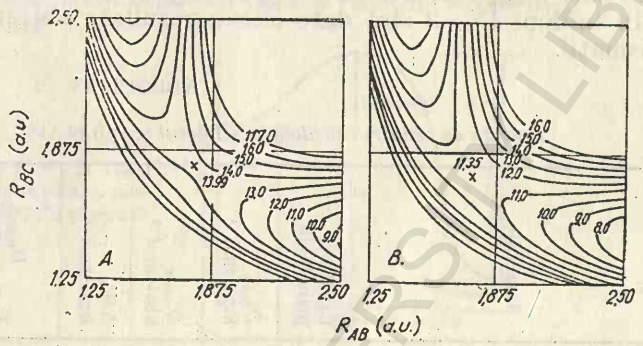


Fig. IV—16. — Suprafața de energie potențială privind reacția H + H_2, după Shavitt și colab.
A — Calculată din 6 orbitale;
B — calculată din 25 orbitale.

5. METODE EMPIRICE DE EVALUARE A ENERGIEI DE ACTIVARE

Metodele cuanto-mecanice de evaluare a energiei de activare din forma suprafețelor de energie potențială sînt dificile și duc uneori la rezultate care diferă de datele experimentale : calculele absolute ale energiilor de activare nu sînt suficient de exacte pentru a prezice viteze de reacție în toate împrejurările. De aceea, s-au elaborat unele metode și ecuații empirice, mai simple pentru aproximarea energiilor de activare. Cu ajutorul acestor ecuații pot fi redate valorile energiilor de activare pentru un număr de reacții chimice.

Primele ecuații empirice de evaluare a energiilor de activare au fost propuse de Eyring [3]). Se consideră reacții endoterme de ordinul al doilea, de forma :

$$AB + CD = AC + BD + \Delta H$$

unde ΔH este entalpia de reacție, totdeauna pozitivă. Energia de activare E este dată în acest caz, de relația :

$$E = \frac{D_{max}}{2}, \qquad (IV, 5-1)$$

în care D_{max} reprezintă cea mai mare dintre cele două energii de disociere D_{AB} și D_{CD} care corespunde legăturii principale. În locul acestei ecuații se

[1]) Vol. I, 1, p. 419.
[2]) Vol. I, 1, p. 518, Apendice XI.
[3]) H. Eyring, *Z. phys. Chem.*, **B. 7**, 244 (1930).

poate utiliza expresia:

$$E = \frac{D'_{max} - \Delta H}{2}, \qquad (IV, 5-2)$$

în care D'_{max} este cea mai mare energie de disociere dintre D_{AC} și D_{BD}. În tabloul IV—2 sînt date cîteva rezultate obținute cu ajutorul acestor ecuații.

TABLOUL IV—2

Energia de activare calculată cu ajutorul ecuațiilor (IV, 5—1) și (IV, 5—2)

Reacțiile	Legătura principală	D_{max} kcal·mol^{-1}	D'_{max} kcal·mol^{-1}	ΔH kcal·mol^{-1}	$E = \frac{D_{max}}{2}$ kcal·mol^{-1}	$E = \frac{D'_{max} - \Delta H}{2}$ kcal·mol^{-1}	E, exp. kcal·mol^{-1}
$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$	H—H	100	—	2,8	50	—	40
$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$	O—O	—	130	68,8	—	30,6	29,6
$2\,Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$	Cl—O	50	—	36,6	25	—	20
$2\,CH_3COH \rightarrow 2\,CH_4 + 2\,CO$	C—H	87	—	24	43,5	—	45
$2\,N_2O \rightarrow 2\,N_2 + O_2$	N—O	110	—	34	55	—	55,5
$2\,NO_2 \rightarrow 2\,NO + O_2$	O—O	76	—	13	38	—	32

Pentru oxidul azotic s-a admis formularea N. N. O și s-a egalat energia de legătură cu 110 kcal. Bioxidului de azot i s-a atribuit formula N——O în care energiile de legătură au fost considerate egale.
\O/

Metoda lui Eyring a fost dezvoltată de Hirschfelder[1] care a elaborat de asemenea reguli pentru evaluarea energiei de activare din energiile de legătură. Astfel, pentru reacții de tipul:

$$AB + CD \rightarrow AC + BD$$

a fos propusă relația:

$$E_a \sim 0{,}28\,(D_{AB} + D_{CD}) \qquad (IV,\ 5-3)$$

în care D_{AB}, D_{CD} sînt energiile de disociere sau de rupere a legăturilor A—B, C—D. Pentru reacțiile exoterme de deplasare, de forma:

$$A + BC \rightarrow AB + C$$

care implică atomi sau radicali A, energia de activare poate fi redată prin expresia:

$$E_a \sim 0{,}055\,D \qquad (IV,\ 5-4)$$

---

[1] J. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 9, 645 (1941).

BCU IAȘI / CETRU UNIVERSITY LIBRARY

în care D este energia de disociere a reactantului BC. Așa cum rezultă din figura IV—17 pentru reacția inversă se poate scrie:

$$E_{a\ \text{inversă}} = E_{a\ \text{directă}} - \Delta H, \qquad \text{(IV, 5—5)}$$

variația de entalpie ΔH fiind negativă pentru reacțiile exoterme.

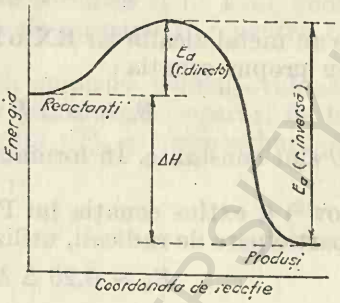


Fig. IV—17. — Legătura dintre energia de activare și entalpia de activare, pentru reacția directă și opusă.

Pentru reacțiile endoterme, ecuațiile lui Hirschfelder pot fi aplicate calculînd energia de activare pentru reacția inversă — exotermă — și aplicînd apoi ecuația precedentă pentru a obține energia de activare a reacției directe.

În tabloul IV—3 sînt date atît energiile de activare calculate după prima regulă a lui Hirschfelder, cît și cele determinate experimental pentru cîteva reacții de ordinul al doilea [1]).

TABLOUL IV—3

Energii de activare experimentale și după regula lui Hirschfelder
(IV,5—3)

Reacțiile	D_{AB} kcal·mol^{-1}	D_{CD} kcal·mol^{-1}	E_a, kcal·mol^{-1} calc.	E_a, kcal·mol^{-1} experim.
$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$	104,2	36,1	39,3	40
$HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$	71,4	52,0	34,6	33,4
$HI + C_2H_5I \rightarrow C_2H_6 + I_2$	71,4	52,0	34,6	29,2
$HI + C_3H_7I \rightarrow C_3H_8 + I_2$	71,4	52,0	34,6	29,2
$H_2C = CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C - CH_3$	61,4	104,2	46,3	43,2
2-Butilenă + $HCl \rightarrow C_4H_9Cl$	61,4	103,1	46,1	28,8
Dimerizări				
1,3-Butadienă	61,4	61,4	34,4	25,3
2-Izopren	61,4	61,4	34,4	28,9
Ciclopentadienă	61,4	61,4	34,4	14,9
Propilenă	61,4	61,4	34,4	28,8

[1]) Pentru energiile de legătură: J.A.A. Ketelaar, „Liaisons et propriétés chimiques", Paris, 1960, p. 168.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dimerizările au fost considerate ca reacţii bimoleculare de forma:

$$2\,A \rightarrow A_2$$

în care o dublă legătură C=C de la fiecare moleculă de reactant se înlocuieşte prin legătura simplă C—C.

Pentru reacţii de forma:

$$Me + RX \rightarrow Me\,X + R$$

unde Me este un metal alcalin iar RX o halogenură alchilică, Polanyi şi colaboratorii [1]) au propus ecuaţia:

$$E_a = \alpha\,\Delta H + C, \qquad \text{(IV, 5—6)}$$

în care α şi C sînt constante. În formula originară, Butler şi Polany admit că $\alpha = 0{,}27$.

Semenov [2]) a extins ecuaţia lui Polany la un număr de reacţii exoterme şi cu participare de radicali, utilizînd relaţia:

$$E_a \sim 0{,}25\,\Delta H + 11{,}5. \qquad \text{(IV, 5—7)}$$

Pentru reacţiile endoterme ($\Delta H > 0$), valoarea energiei de activare se poate obţine considerînd reacţia exotermă inversă, cînd rezultă:

$$E_a \sim 0{,}75\,\Delta H + 11{,}5. \qquad \text{(IV, 5—8)}$$

În tabloul IV—4 sînt date energiile de activare experimentale şi calculate atît după Hirschfelder cît şi după Semenov pentru cîteva reacţii de ordinul al doilea la care participă atomi sau radicali [3]).

TABLOUL IV—4

Energiile de activare ale unor reacţii bimoleculare la care participă atomi sau radicali

Reacţiile	D kcal·mol^{-1}	ΔH kcal·mol^{-1}	E_a, kcal·mol^{-1} calc. Hirschfelder	calc. Semenov	exper.
$H + H_2 \rightarrow H_2 + H$	104,2	0	5,7	11,5	7,5
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	103,1	+ 1	6,7	12,3	5,5
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	87,4	+17	21,8	24,2	17,6
$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$	98,5	— 2	5,4	11,0	6,6
$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$	98,5	— 1	5,4	11,25	3,9
$Br + CH_4 \rightarrow HBr + CH_3$	87,4	+15	19,8	22,8	18,3
$K + HBr \rightarrow KBr + H$	87,4	— 5	4,8	10,3	3,4
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	104,2	—15	5,7	7,8	10,0
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	99,3	— 3	5,5	10,8	13,0
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	50	—47	2,8	0	2,5

[1]) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11 (1938).
E. T. Butler, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 19 (1943).

[2]) N. N. Semenov, capitolul 1 din „Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity", Oxford, 1958.

[3]) C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, „Chemical Kinetics", 2, Amsterdam, London, New York, 1969, p. 203.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din datele conținute în acest tablou rezultă că energiile de activare calculate după cele două metode reflectă corect numai tendința valorilor experimentale. Valorile lor absolute diferă însă de acestea din urmă printr-un factor egal uneori cu doi sau chiar mai mare. Astfel, pentru reacția

$$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$$

energia de activare calculată după regula lui Hirschfelder este de 5,5 cal. mol^{-1} pe cînd valoarea măsurată se ridică la 13 $kcal \cdot mol^{-1}$. Această diferență corespunde la o diferență de aproape 10^3 pentru constanta de viteză a reacției.

Au fost propuse și alte ecuații empirice pentru evaluarea energiei de activare, mai ales a unor reacții particulare (separări de hidrogen din legăturile C—H, reacții ale radicalului CH_3 și hidrocarburi parafinice) [1]. Sînt însă mai puțin frecvente.

[1] Z. G. Szabó, „Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen", Darmstadt, 1961, p. 43.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul V

TRANSFERUL DE ENERGIE ÎNTRE MOLECULE

S-a arătat, în capitolul precedent că, pentru a reacționa, reactanții trebuie să posede o energie cu mult superioară energiei moleculare medii. Este de așteptat, totodată, ca această energie adițională de activare să fie repartizată pe grade de libertate moleculare rotaționale și vibraționale pentru a putea provoca întinderea și ruperea legăturilor de valență. Dar creșterea energiei termice a unui gaz, necesară pentru transformarea sa chimică, se prezintă ca o creștere a energiei de translație a moleculelor care s-au ciocnit de suprafețele încălzite ale recipientului care conține gazul. Activarea moleculelor urmează să aibă loc prin transferarea acestei energii de translație pe gradele interne de libertate (de rotație, de vibrație) ale moleculei. Legile de conservare a energiei și momentului cer însă ca o asemenea transferare să se producă numai pe durata ciocnirii — a contactului — dintre molecule. Durata unei ciocniri intermoleculare — de numai 10^{-13} — 10^{-12} secunde — formează primul stadiu (dinamic) al fenomenului de ciocnire.

Timpul mediu care separă două ciocniri consecutive este mult mai lung — de circa 10^{-9} secundă, în condiții obișnuite — și constituie al doilea stadiu (statistic) al ciocnirii. Într-un interval de timp, scurt în raport cu al doilea stadiu dar suficient de lung în raport cu primul, două molecule implicate în procesul de ciocnire, pot fi privite ca un sistem izolat de celelalte molecule ale gazului. Starea sa poate fi descrisă cu ajutorul ecuațiilor din mecanică, ținînd seama de gradele de libertate ale celor două molecule considerate. Influența celorlalte molecule se manifestă numai prin condițiile inițiale care determină stările moleculelor înainte de ciocnire.

În al doilea stadiu se caută o interpretare microfizică a parametrilor macrofizici care intră în ecuațiile din cinetica chimică. Acest stadiu va fi abordat într-unul din capitolele următoare. În acest capitol va fi considerat numai primul stadiu din ciocnirea dintre molecule, de care depinde transferul intermolecular de energie.

1. PRINCIPIUL ADIABATIC. DEZACTIVĂRI PRIN CIOCNIRE

Legile conservării momentului interzic schimbul dintre energia internă a unei molecule *izolate* și energia sa de translație. Între ciocniri, moleculele gazului păstrează stări determinate de energie de vibrație, rotație și translație. Schimbul de energie între aceste grade de libertate poate avea loc numai pe durata propriu-zisă a ciocnirii, cînd se conservă energia sistemului numai *ca întreg*. Perturbația produsă prin ciocnire slăbește totodată restricțiile cuantice. Conform principiului incertitudinii [1]), variația de energie a stărilor interne ale moleculei, care însoțește perturbația,

---

[1]) Vol. I, 1, p. 276.

este de ordinul $\frac{h}{2\pi\tau_c}$, unde τ_c este durata ciocnirii. Dacă perturbaţia datorată ciocnirii este slabă, cuantificarea stărilor interne se conservă şi nu are loc transfer de energie. Pentru aceasta, durata ciocnirii τ_c, trebuie să fie cu mult mai lungă decît perioada ω^{-1}(ω fiind frecvenţa) asociată unei mişcări periodice interne din moleculă, adică $\omega^{-1} \ll \tau_c$ sau:

$$\omega\tau_c \gg 1. \qquad \text{(V, 1—1)}$$

Produsul $\omega\tau_c$ este *parametrul lui Massey*. În urma introducerii acestei mărimi, principiul adiabatic poate fi enunţat astfel: *Probabilitatea ca un sistem să se găsească în stările sale proprii este independentă de timp dacă este îndeplinită condiţia (V, 1—1), numită condiţie adiabatică.* Conservînd în timp stările proprii cînd condiţia adiabatică este îndeplinită, sistemul nu efectuează transfer de energie internă în energia de translaţie prin ciocnire.

Deoarece $\omega = \frac{2\pi\varepsilon}{h}$ ε fiind energia sistemului, condiţia (V, 1 — 1) mai poate fi scrisă sub forma:

$$\varepsilon \gg \frac{h}{2\pi\tau_c}, \qquad \text{(V, 1—2)}$$

Cu ajutorul acestei relaţii se poate aprecia calitativ probabilitatea unui transfer inter- şi intramolecular de energie. În adevăr durata τ_c poate fi exprimată prin relaţia:

$$\tau_c = \frac{a}{w}, \qquad \text{(V, 1—3)}$$

în care a este distanţa pe care se exercită interacţia moleculară iar w viteza relativă de mişcare moleculară. Introducînd acest rezultat în (V, 1—2) se obţine expresia:

$$\varepsilon \gg \frac{hw}{2\pi a}. \qquad \text{(V, 1—4)}$$

Mărimilor care figurează în această expresie li se pot atribui valorile:

$$a = 10^{-8} \text{ cm}, \quad w = 3 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1},$$

cînd, pentru energia ε, rezultă: $\varepsilon \gg 3{,}167 \cdot 10^{-15}$ ergi sau [1]) $\varepsilon \gg 16$ cm^{-1}. Rotunjind, condiţia devine:

$$\varepsilon \gg 20 \text{ cm}^{-1}. \qquad \text{(V, 1—5)}$$

---

[1]) Factorii de transformare pentru diferitele unităţi utilizate în spectroscopie: Apendice I.

BU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Transferul, prin ciocnire, a unei cuante de energie internă ε în energie de translație este foarte improbabil dacă ε depășește 20 cm^{-1}.

Ca aplicație imediată a principiului adiabatic să considerăm (calitativ) probabilitatea de transfer, prin ciocnire, a unei cuante de energie electronică, de vibrație și de rotație.

a) Energia electronică → energie de translație. Spectrele electronice ale celor mai multe molecule fiind în domeniul vizibil și ultraviolet, stările electronice sînt cu circa 14 000 cm^{-1} peste nivelul fundamental. Condiția (V, 1—5) este cu prisosință îndeplinită : transferul, prin ciocnire, de energie electronică în energie de translație reprezintă un proces extrem de ineficient.

b) Energia de vibrație → energie de translație. Frecvențele vibrației nucleare se află în regiunile :

200 — 1 000 cm^{-1}, la moleculele saturate,
1 500 — 2 500 cm^{-1}, „ „ nesaturate,
3 000 cm^{-1}, care conțin hidrogen.

Potrivit condiției (V, 1—5), degradarea energiei de vibrație în energie de translație, prin ciocnire, este un proces extrem de ineficient pentru moleculele mici pentru care a și w au valori apropiate de cele atribuite mai sus.

Este de așteptat însă ca probabilitatea de dezactivare vibrațională să crească la nivelele superioare de vibrație. În adevăr, energia unei cuante vibraționale ε_v descrește cînd numărul cuantic de vibrație v crește, conform relației [1]) :

$$\varepsilon_v = h\nu \ [1 - 2(v+1)\, x_e], \qquad (V, 1—6)$$

în care x_e este constanta de anarmonicitate. Astfel, după spectrul de emisie al iodului rezultă că pentru $v = 25$, moleculelele pot pierde o cuantă vibrațională, prin ciocnire, cu o eficiență de ordinul unității [2]).

Dintre modurile de vibrație dintr-o moleculă poliatomică, caracterizate prin frecvențele

$$\nu_1 < \nu_2 < \nu_3 \ldots ,$$

cel de frecvența ν_1 este cel mai susceptibil de activare sau dezactivare prin ciocnire.

În afară de transferul simplu vibrațional-translațional, în moleculele poliatomice pot avea loc simultan activarea și dezactivarea prin ciocnire, a două moduri de vibrație diferite. Un asemenea proces este numit *transfer complex*. Dacă cele două moduri sînt caracterizate prin numerele cuantice v_1 și v_2 și frecvențele ν_1 și ν_2, procesul poate fi reprezentat prin schema :

$$AB(v_1 = i, v_2 = k) + C \rightleftarrows AB\ (v_1 = i+1,\ v_2 = k-1) + C$$

Schimbul de energie corespunzător este dat de ecuația :

$$h(\nu_1 - \nu_2) = \frac{1}{2}\,\mu\,(w_i^2 - w_f^2), \qquad (V,\ 1—7)$$

---

[1]) Vol. I, 2. p. 476

[2]) B. Stevens, „Collisional Activation in Gases", Oxford, London, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig, 1967, p. 14.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

în care μ este masa redusă a sistemului iar w_i și w_f sînt vitezele relative, inițială și finală, ale participanților la ciocnire. Deoarece cuanta $h(\nu_1 - \nu_2)$ este mai mică decît $h\nu_1$ sau $h\nu_2$, transferul complex este mult mai ușor decît activarea sau dezactivarea fiecăruia din cele două moduri vibraționale.

Un alt proces care implică activarea și dezactivarea simultană a unor moduri diferite de vibrație este *transferul vibrațional de rezonanță* :

$$AB(v_1 = i) + CD\ (v_2 = k) \rightleftarrows AB(v = i-1) + CD\ (v_2 = k+1)$$

Conform principiului adiabatic, eficiența procesului crește cînd cuanta de energie $h(\nu_2 - \nu_1)$ scade.

Transferul de rezonanță are eficiență maximă pentru ciocniri între molecule identice și cînd totodată $v_1 = v_2 + 1$. În acest caz cuanta suplimentară are energia de zero. Dar cazul nu poate fi observat experimental.

c) Energia de rotație → energie de translație. Energia rotatorului rigid este dată de expresia [1] :

$$\frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)\ ,$$

în care I este momentul de inerție al moleculei în raport cu axa considerată iar J numărul cuantic de rotație. Cuantei de energie rotațională îi revine valoarea :

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\Big[J\,(J+1) - J(J-1)\Big] = 2\,BJ\ . \qquad (V,\ 1-8)$$

Constanta rotațională B are valori cuprinse între 60,8 (pentru H_2) și 0,037 cm^{-1} (pentru I_2). Pentru nivele coborîte de rotație, condiția (V, 1—5) nu este îndeplinită decît de moleculele de H_2, HD și D_2. Cu excepția acestor molecule, transferul de energie între gradele rotaționale și translaționale de libertate este extrem de eficient. Cuanta de energie rotațională crescînd liniar cu J, eficiența transferului de energie rotațională prin ciocnire scade pentru nivelele rotaționale superioare.

2. TRANSFERUL DE ENERGIE DE TRANSLAȚIE — ROTAȚIE

Transferul de energie de translație în energie de rotație fiind extrem de eficient, el însoțește totdeauna celelalte procese de transfer de energie (cum este transferul de energie translațională — vibrațională) de eficiență mai redusă. De aceea, în ordine logică, teoria transferului de energie de translație — rotație trebuie prezentată cu prioritate.

Pentru edificarea unei asemenea teorii au fost considerate mai multe modele fizice. În modelul cel mai simplu, moleculele asimilabile cu sfere rigide, sînt prevăzute cu *rugozitate* de suprafață, ceea ce le imprimă mișcări de rotație în decursul ciocnirii. Transformarea energiei de translație în

[1] Vol. I, 1, ecuația (XV, 5 — 7).

energie de rotație este atunci determinată prin legile de conservare, ceea ce facilitează elaborarea teoriei. Un asemenea model a fost considerat în altă parte [1]).

Aici vom considera un model mai realist, reprezentat printr-un atom A care se ciocnește cu o moleculă biatomică BC. Pentru tratarea clasică a problemei vom presupune că atît numărul cuantic de rotație n_r al moleculei BC, cît și variația sa în decursul ciocnirii sînt cu mult mai mari decît unitatea.

Făcînd abstracție de vibrația atomilor din molecula BC, potențialul de interacție moleculară $V(R, \gamma)$ depinde de două coordonate : de distanța R dintre atomul A și centrul de masă al moleculei BC și de unghiul γ dintre vectorul R și axa rotatorului. Descompunînd potențialul $V(R, \gamma)$ într-o parte cu simetria sferică $V_s(R)$ și una anizotropă $V_a(R, \gamma)$ hamiltonianul sistemului este dat de expresia :

$$H = \frac{1}{2}\mu\dot{R}^2 + \frac{L^2}{2\mu R^2} + V_s(R) + \frac{J^2}{2I} + V_a(\mathrm{R}, \gamma), \quad (\mathrm{V}, 2-1)$$

din care, primii doi termeni reprezintă energia cinetică asociată componentelor radială și unghiulară a mișcării atomului A în raport cu centrul de masă al moleculei BC, iar termenul $\frac{J^2}{2I}$ energia de rotație a moleculei. Momentul unghiular clasic J este egal cu $n + \frac{h}{2\pi}$, iar momentul orbital clasic al mișcării relative, $L = l\frac{h}{2\pi}$. Între energia relativă de translație E_{tr} și L există relația : $E_{tr}b^2 = \frac{L^2}{2\mu}$ în care b este parametrul de ciocnire, iar μ masa redusă a sistemului.

Potențialul V_a este dat printr-o dezvoltare în polinoame Legendre [2]) :

$$V_a(R, \gamma) = \sum_k V_{ak}(R) P_k(\cos\gamma). \quad (\mathrm{V}, 2-2)$$

Pentru molecule homeonucleare, se iau numai termenii în k par, deoarece potențialul V_a nu se schimbă prin rotația moleculei care permută atomii B, C, adică atunci cînd $\gamma \to \pi - \gamma$.

Dacă V_a este suficient de mic, problema transferului de energie prin ciocnire poate fi rezolvată prin metoda perturbațiilor, cînd aproximația de ordinul zero se reduce la ciocnirea elastică a sistemului A, BC, sub potențialul cu simetrie sferică V_s, corespunzător primilor patru termeni din (V, 2—1). Partea asimetrică din interacția $V(R, \gamma)$, evaluată cu ajutorul soluțiilor de ordinul zero $R(t)$, $\gamma(t)$,poate fi considerată ca o perturbație care produce variații ale momentului J. Reținînd numai cel mai mic termen par din (V, 2—2), adică :

$$V_{a2}(R)P_2(\cos\gamma) = V_{a2}(R) \cdot \frac{1}{2}(3\cos^2\gamma - 1),$$

---

[1]) Vol. II, 1 ; § II,1,9,2,
[2]) Vol. I, 1, p. 510 Apendice IV.

calculul conduce la următoarea expresie a variației ΔJ[1]:

$$\Delta J = J' - J = 2F_0 \sin^2\vartheta \sin 2\psi - (1 - \cos\vartheta)^2 F_+ \sin(2\psi + 2\varphi) + \\ + (1 + \cos\vartheta)^2 F_- \sin(2\psi - 2\varphi), \qquad \text{(V, 2—3)}$$

în care:

$$F_0 = \frac{3}{8}\int_{-\infty}^{+\infty} V_{a2}(R) \cos(2\omega t)\, dt,$$

$$F_\pm = \frac{3}{8}\int_{-\infty}^{+\infty} V_{a2}(R) \cos\left(2\omega t \pm \int_0^t \frac{L dt}{\mu R^2}\right) dt.$$

Mărimile F_0, F_+, F_- depind de energia relativă de translație E_{tr}, a sistemului, de parametrul de ciocnire b, de durata ciocnirii τ și de frecvența unghiulară de rotație ω_{rot} de dinaintea ciocnirii, care este legată de momentul unghiular J și de momentul de inerție prin relația $J = I\,\omega_{rot}$. În plus, ΔJ mai depinde de următorii trei parametri: de unghiurile polar și azimutal ϑ și φ care specifică orientarea relativă a vectorului J în raport cu L și de faza ψ a rotatorului din momentul celei mai strînse apropieri. Se presupune că parametrii sînt distribuiți la întîmplare în intervalele proprii, $0 \leqslant \vartheta \leqslant \pi$, $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$, $0 \leqslant \psi \leqslant 2\pi$.

Trecînd peste alte considerații mai de amănunt, redăm expresia variației pătratică medie a momentului unghiular:

$$< \Delta J^2 > = \int (\Delta J)^2 f(J, J')\, dJ', \qquad \text{(V, 2—4)}$$

în care funcția $f(J, J')$ este normalizată, conform relației:

$$\int f(J, J')\, dJ' = 1. \qquad \text{(V, 2—5)}$$

Pentru o aproximare grobă a cantității $< \Delta n_r^2 >$, se pune $F_0 \sim F_+ \sim F_-$ și se neglijează toți factorii care depind explicit de ϑ, φ și ψ:

$$< \Delta n_r^2 > = \frac{4\pi^2 < \Delta J^2 >}{h^2} \approx \left| \int_{-\infty}^{+\infty} 2\pi \frac{V_{a2}(R)}{h} \cos(2\omega t)\, dt \right|^2. \qquad \text{(V, 2—6)}$$

Să presupunem acum că molecula AB n-are timp să rotească în cadrul duratei $\tau = \frac{R_0}{v}$ (aproximația de instantaneitate) iar V_{a2} este proporțional

---

[1] A.O. Cohen, A. R. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 52, 3140 (1970); H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, op. cit., VI, A, p. 191, capitolul întocmit de E. F. Nikitin.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cu V_s, adică $V_{a2} = a\,V_s$. Punînd $V_s \sim E$ în rezultatul precedent și înlocuind cosinusul prin unitate, se obține:

$$< \Delta\, n_r^2 > \approx \left(\frac{2\,\pi a E \tau}{h}\right)^2 \approx \left(\frac{aR_0}{\lambda\!\!\!^{-}}\right)^2 \qquad \text{(V, 2—7)}$$

$\lambda\!\!\!^{-}$ fiind lungimea de undă de Broglie care corespunde la mișcarea relativă a celor două molecule.

Le temperatura obișnuită, $\lambda\!\!\!^{-} \ll R_0$ pentru moleculă, iar parametrul de asimetrie variază între 0,1 și 0,4. Din ecuația (V, 2—7) rezultă astfel că la fiecare ciocnire este de așteptat un transfer de energie de translație în mai multe cuante de energie de rotație.

Rezultatele obținute cu ajutorul soluției simplificate (V, 2—3) au un caracter aproximativ. Ele se apropie de valorile obținute plecînd de la ecuația exactă (V, 2—2) pe măsură ce parametrul ω_{rot}, τ crește. Această proprietate a fost verificată, evaluînd $\Delta\, n_r$ în funcție de n_r pentru ciocnirile dintre atomii de K și moleculele de I_2.

3. TRANSFERUL ENERGIEI DE VIBRAȚIE

În tratarea riguroasă a interacției dintre energia moleculară de translație și de vibrație nu se poate face abstracție de transformarea energiei de translație în energie de rotație care se efectuează cu mare eficacitate. Pentru moleculele cu interacție de anizotropie redusă, cum sînt moleculele biatomice formate din atomi nu prea diferiți, se pot obține însă rezultate bune și fără a lua în considerare interacțiile care implică gradele rotaționale de libertate.

În cele ce urmează vom considera, ca model, *ciocnirea directă* dintre un atom C și molecula biatomică AB (fig. V—1). Tratarea schimbului

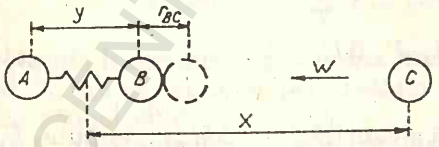


Fig. V—1. — Ciocnirea directă dintre atomul C și molecula AB.

simplu de energie vibrațională are ca obiect deducerea probabilităților medii de ciocnire $p_{1,0}$ și $p_{0,1}$ a proceselor direct și invers, reprezentate prin schema:

$$AB(v = 1) + C \rightleftarrows AB\,(v=0) + C$$

în care v este numărul cuantic de vibrație. Cele două probabilități sînt legate între ele prin relația

$$p_{0,1} = p_{1,0}\, e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \qquad \text{(V, 3—1)}$$

$h\nu$ fiind energia unei cuante vibraționale.

Landau și Teller [1]) au arătat că, în aproximația oscilatorilor armonici, probabilitatea de dezactivare prin ciocnire a nivelului vibrațional i, din molecula AB, este dată de expresia:

$$p_{i,i-1} = i\, p_{1,0}\,. \qquad \text{(V, 3—2)}$$

Numărul mediu de ciocniri $Z_{1,0}$ necesar pentru a dezactiva primul nivel vibrațional este dat de relația:

$$Z_{1,0} = \frac{1}{p_{1,0}}\,. \qquad \text{(V, 3—3)}$$

Probabilitatea de transfer a energiei vibraționale prin ciocniri intermoleculare poate fi calculată cuanto-mecanic, utilizînd aproximația oscilatorului armonic neperturbat. Utilizînd metoda lui Dirac, Landau și Teller [1]) au dezvoltat o teorie clasică a procesului de transfer care redă corect rezultatele experimentale. În cele ce urmează este prezentată o versiune simplificată a acestei teorii [2]).

Condiția adiabatică cere ca probabilitatea unui transfer simplu de energie vibrațională să fie o funcție de produsul $\nu\,\tau_c$ în care τ_c este durata, iar ν frecvența vibrației implicată în procesul de transfer. Pentru a aproxima durata τ_c, traiectoria de ciocnire este tratată ca vibrație armonică de amplitudinea α^{-1} și de energie egală cu energia cinetică medie de apropiere și îndepărtare a partenerelor de ciocnire $\frac{1}{2}\,\mu\, w_a^2$ (μ, masa redusă a sistemului), la distanță infinită r dintre aceștia, sub potențialul:

$$V(r) = \mathrm{e}^{-\alpha r}\,. \qquad \text{(V, 3—4)}$$

Potrivit condiției admise:

$$\frac{1}{2}\,\mu\, w_a^2 = \frac{2\,\pi^2 \mu \nu^2}{\alpha^2} \qquad \text{(V, 3—5)}$$

și frecvența ν asociată traiectoriei de ciocnire devine:

$$\nu = \frac{\alpha\, w_a}{2\pi}\,,\quad \tau_c = \frac{1}{\nu} = \frac{2\pi}{\alpha\, w_a}\,. \qquad \text{(V, 3—6)}$$

Deci:

$$2\,\pi\nu\tau_c = \frac{4\,\pi^2 \nu}{\alpha w_a}\,. \qquad \text{(V, 3—7)}$$

---

[1]) L. Landau, E. Teller, *Phys. Z. Sowjetunion*, **10**, 34 (1936).

[2]) B. Stevens, „Collisional Activation in Gases", Oxford, London, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig, 1967, p. 20.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

După Landau și Teller, probabilitatea p (w_a) de activare și dezactivare prin ciocnire este o funcție exponențială de acest raport :

$$p(w_a) = A\, e^{-\frac{4\pi^2\nu}{\alpha w_a}}, \qquad (V,\ 3-8)$$

în care A este o constantă. Probabilitatea medie a unei ciocniri între dn molecule cu viteze relative cuprinse între w_0 și $w_0 + dw_0$ este $p(w_a)\frac{dn}{n}$ (n, concentrația moleculară), raportul fiind probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza relativă cuprinsă între w_0 și $w_0 + dw_0$, adică [1] :

$$\frac{dn}{n} = w_0 \frac{\mu}{kT} e^{-\frac{\mu w_0^2}{2kT}} dw_0 . \qquad (V,\ 3-9)$$

Probabilitatea medie p, pentru toate ciocnirile se află integrînd produsul $p(w_0)\frac{dn}{n}$ între limitele de variație a vitezei w_a :

$$p = A\, \frac{\mu}{kT} \int_0^\infty w_0 e^{\left[-\frac{4\pi^2\nu}{\alpha w_a} - \frac{\mu w_0^2}{2kT}\right]} dw_0 . \qquad (V,\ 3-10)$$

Deoarece :

$$\mu w_0^2 = \mu w_a^2 - h\nu, \text{ pentru dezactivare}$$
$$\mu w_0^2 = \mu w_a^2 + h\nu, \text{ pentru activare}$$

rezultă :

$$p_{\substack{1,0\\0,1}} \approx A\, \frac{\mu}{kT} e^{\pm\frac{h\nu}{2kT}} \int_0^\infty w_a e^{\left[-\frac{4\pi^2\nu}{\alpha w_a} - \frac{\mu w_a^2}{2kT}\right]} dw_a . \qquad (V,\ 3-11)$$

Evaluînd integrala, se obține [2].

$$p_{\substack{1,0\\0,1}} \approx A\, \frac{\mu}{kT} \left[e^{-3\frac{2\pi^4\mu\nu^2}{\alpha^2 kT} \pm \frac{h\nu}{2kT}} \right] \int_0^\infty w_a e^{-\frac{3}{2}\frac{\mu}{kT}(w_a - \overset{*}{w}_a)^2} dw_a , \qquad (V,\ 3-12)$$

$\overset{*}{w}_a$ fiind valoarea vitezei w_a pentru care exponențiala din (V, 3—10) prezintă un minim pronunțat. Înlocuind factorul preexponențial w_a prin $\overset{*}{w}_a$, integrînd și știind că :

$$\overset{*}{w}_a = \left(\frac{4\pi^2\nu kT}{\alpha\mu}\right)^{1/3},$$

---

[1] Vol. II, 1, ecuația (I, 8—8).
[2] Evaluarea integralei : Apendice II.

se obține expresia:

$$p_{\substack{1,0\\0,1}} = A\frac{\mu}{kT}\left(\frac{4\pi^2\nu\, kT}{\alpha\mu}\right)^{1/3}\left(\frac{2\pi\, kT}{3\mu}\right)^{1/2} e^{\left[-3\left(\frac{2\pi^4\mu\nu^2}{\alpha^2 kT}\right)^{1/3} \pm \frac{h\nu}{2kT}\right]} =$$

$$= A\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\left(\frac{16\pi^4\mu\nu^2}{\alpha^2 kT}\right)^{1/6} e^{\left[-\frac{3}{2}\left(\frac{16\pi^4\mu\nu^2}{\alpha^2 kT}\right)^{1/3} \pm \frac{h\nu}{2kT}\right]} \qquad (V, 3-13)$$

Punînd:

$$\frac{16\pi^4\mu\nu^2}{\alpha^2} = \varepsilon,$$

expresia precedentă ia forma:

$$p_{\substack{1,0\\0,1}} = A\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/6} e^{\left[-\frac{3}{2}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/3} \pm \frac{h\nu}{2kT}\right)}. \qquad (V, 3-14)$$

Aproximînd factorul preexponențial:

$$\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/6} = \left(\frac{16\pi^4\mu\nu^2}{\alpha^2 kT}\right)^{1/6} = \left(\frac{\mu\overset{*}{w}_a^2}{kT}\right)^{1/2} \approx \frac{\overset{*}{w}_a}{w_a} \approx \frac{\overset{*}{w}_0}{w_0}, \qquad (V, 3-15)$$

rezultă că acesta conține raportul dintre viteza relativă cea mai efectivă și viteza medie relativă, la temperatura T. Expresia:

$$\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/3} \pm \frac{h\nu}{2kT} = \frac{\mu\overset{*}{w}_a^2}{kT} \pm \frac{h\nu}{2kT} = \frac{\mu\overset{*}{w}_0^2}{kT} \qquad (V, 3-16)$$

este o măsură a probabilității ca viteza relativă de apropiere să aibă cea mai favorabilă valoare la temperatura considerată.

Din (V, 3—9) se vede că probabilitățile de activare și dezactivare depind în același fel de viteza relativă medie w_a de apropiere și îndepărtare și se deosebesc numai prin relația dintre w_a și w_0 pentru cele două procese, ceea ce conduce la expresia:

$$p_{1,0} = p_{0,1} e^{\frac{h\nu}{kT}},$$

așa cum era de așteptat.

O tratare clasică mai amănunțită a dezvoltat Rapp [1]. Se regăsește expresia (V, 3—13), în care însă:

$$A = 2\frac{\varepsilon}{h\nu}\frac{m_A m_C}{m_B(m_{AB} + m_C)} \qquad (V, 3-17)$$

unde m_A, m_B, m_C sînt masele atomilor A, B, C iar m_{AB} masa oscilatorului AB.

[1] D. Rapp, *J. Chem. Phys.*, 32, 735 (1960); B. Stevens, *op.cit.*, p.23.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a ține seamă de efectul forțelor atractive asupra potențialului intermolecular se introduce termenul $\frac{\varepsilon}{kT}$ în funcția de distribuție a vitezelor (V, 3—9). În felul acesta se ține seamă de creșterea vitezei relative de apropiere cînd sistemul trece prin groape de potențial de adîncimea ε_a (fig. V—2).

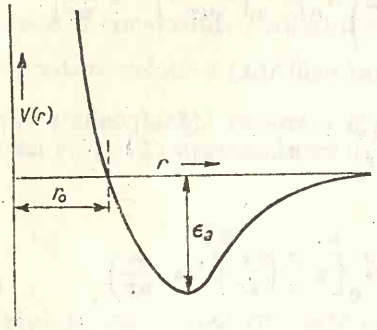


Fig. V—2. — Potențialul $V(r)$ și groapa de potențial.

Din (V, 3—14) și (V, 3—17) rezultă atunci expresia :

$$p_{\substack{1,0\\0,1}} = 2\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\left(\frac{\varepsilon}{h\nu}\right)\frac{m_A m_C}{m_B(m_{AB}+m_C)}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/6} e^{\left[-\frac{3}{2}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/3} \pm \frac{h\nu}{2kT} + \frac{\varepsilon_a}{kT}\right]}.$$

Pentru simetrizarea ciocnirii se înlocuiește $\frac{m_A}{m_B}$ prin $\left(\frac{m_A}{m_B}+\frac{m_B}{m_A}\right)/2$, pentru a acomoda ciocnirea atomului C cu atomul A din molecula AB. Se obține, în final :

$$p_{\substack{1,0\\0,1}} = 2\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\left(\frac{\varepsilon}{h\nu}\right)\frac{m_C(m_A^2+m_B^2)}{2\,m_A m_B(m_{AB}+m_C)}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/6} e^{\left[-\frac{3}{2}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/3} \pm \frac{h\nu}{2kT} + \frac{\varepsilon_a}{kT}\right]} \qquad (V,\ 3—18)$$

Soluția cuanto-mecanică pentru transferul de energie vibrațională a fost dată pentru prima dată de Zener [1] și îmbunătățită de Jackson și Mott [2]. Trecînd peste calcule [3], redăm rezultatul final obținut după această din urmă metodă :

$$p_{0,1} = \frac{1}{3}\,\frac{256\,\pi^6\mu^2}{h^4}\,V_{0,1}^2\,l^4\,\Delta E^2\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2} A^{1/2} e^{\left[-\frac{3}{2}A - \frac{\Delta E}{2kT} + \frac{\varepsilon_a}{kT}\right]}, \qquad (V,\ 3—19)$$

în care $l = \alpha^{-1}$, $\Delta E = h\nu$; energia ε_a se referă la profunzimea minimului de energie potențială și poate fi considerată ca o majorare a frecvenței de ciocnire. Includerea sa mărește probabilitatea de tranziție de două ori. Mărimea A este dată de relația :

$$A^3 = \frac{16\pi^4 + \mu\, l^2\, \Delta E^2}{12\, kT}$$

---

[1] O. Zener, *Phys. Rev.*, **37**, 556 (1931).
[2] J. M. Jackson, N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, A **137**, 703 (1932).
[3] Pentru desfășurarea calculelor : C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, „Comprehensive Chemical Kinetics", vol. 3, Amsterdam, New York, London, 1969, p. 193.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Factorul $V_{0,1}$ este un element al matricei:

$$V_{i,n}=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{y}{l}}\,\psi_l(y)\,\psi_n(y)\,dy, \qquad \text{(V, 3—20)}$$

din care, omiţind factorul comun e^{γ}, rezultă:

$$V_{0,0}=1,\quad V_{0,1}=\sqrt{2\gamma},\quad V_{0,2}=\sqrt{2\gamma},\quad V_{1,1}=1+2\gamma\sim 1,\quad V_{n,n+1}=\sqrt{2(n+1)\gamma},$$

unde $\gamma=(16\pi^2\nu\mu_{AB}l^2)^{-1}$. În general $\gamma \ll 1$. Pentru N_2 spre exemplu, $\gamma=0{,}01$. Celelalte mărimi care figurează în (V, 3—19) au semnificările cunoscute.

Cînd $\Delta E \to 0$, ecuaţia (V, 3 — 18) îşi pierde valabilitatea. Primul termen $-\frac{3}{2}A$ din exponent este dominant.

Schwartz, Slawsky, şi Herzfeld [1]) au completat teoria pentru a putea compara rezultatele calculate cu datele experimentale. Au dedus în acest scop valorile mărimii l din parametrii σ şi ε care figurează în ecuaţia lui Lennard-Jonnes [2]), determinaţi din măsurători de viscozitate. Raportul $\frac{\sigma}{l}$ este dat de expresia:

$$\frac{\sigma}{l}=12\left\{\frac{1}{2}\left[1+\left(\frac{E_m}{\varepsilon}+1\right)^{1/2}\right]\right\}^{1/6}\left[1+\left(\frac{E_m}{\varepsilon}+1\right)^{-1/2}\right] \qquad \text{(V, 3—21)}$$

în care E_m reprezintă energia care corespunde la viteza cea mai probabilă.

În tabloul V—1 este dat numărul de ciocniri pentru relaxarea vibraţională [3]), experimental şi calculat, utilizînd pentru l valorile deduse cu ajutorul ecuaţiei (V, 3—21). Concordanţa dintre cele două serii de valori este satisfăcătoare.

TABLOUL V—1

Numărul de ciocniri în transferul de energie vibraţională

Gazul	ν (cm^{-1})	T, °K	$Z_{exper.}$	$Z_{calc.}$
O_2	1 556	288	$1{,}6\cdot10^{7}$	$6{,}8\cdot10^{8}$
O_2	1 556	1 372	$3{,}6\cdot10^{4}$	$3{,}2\cdot10^{4}$
N_2	2 330	550	$1{,}1\cdot10^{8}$	$1{,}2\cdot10^{8}$
N_2	2 330	3 640	$2{,}4\cdot10^{4}$	$2{,}8\cdot10^{4}$
Cl_2	557	288	$4{,}6\cdot10^{4}$	$5{,}8\cdot10^{4}$
Cl_2	557	1 000	550	490

4. REZULTATE

Volumul rezultatelor experimentale din domeniul transferului de energie prin ciocniri intermoleculare este foarte mare. Metodele experimentale utilizate pentru obţinerea acestor rezultate pot fi împărţite în două grupe:

[1]) R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky, K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, p. 20, 159 (1952).

[2]) Vol. II, 1, ecuaţia (XVI, 5—11).

[3]) Pentru noţiunea de relaxare şi timp de relaxare: vol. I, 2, § VIII.2.

— Metode bazate pe tehnici de relaxare: absorbția și dispersia undelor sonore de frecvențe ultrasonice, relaxarea rotațională și vibrațională în tuburi de șoc, metoda optico-acustică, spectroscopia cinetică fulger.

— Metode bazate pe măsurători de viteză la procese competitive: fotometrie de fluorescență în infraroșu, spectrofotometrie de luminescență de rezonanță, spectrofotometrie de chemoluminescență, împrăștierea fasciculelor moleculare.

Descrierea acestor metode depășește cadrul lucrării de față [1]). În cele ce urmează vom prezenta doar cîteva rezultate, pentru exemplificarea concluziilor teoretice deduse mai sus, începînd cu transferul energiei de rotație.

Numărul de ciocniri Z_{rot}, pentru transferul de energie rotațională este legat de timpul de relaxare τ prin relația:

$$Z_{rot} = Z\,\tau, \qquad (V,\ 4-1)$$

în care Z este numărul de ciocniri [2]), Z_{rot} reprezintă numărul de ciocniri necesar pentru ca diferența de energie rotațională și temperatura translațională să se reducă la $1/e$ din valoarea inițială. Valorile numărului Z_{rot} pentru cîteva gaze sînt date în tabloul V—2. Numai în gazele ușoare (H_2, D_2), Z_{rot} prezintă valori mai mari.

TABLOUL V—2

Numărul de ciocniri pentru transferul de energie rotațională [3])

Molecula	T, °K	Z_{rot}	Metoda
H_2	273	320—360	ultrasonică
	298	240—270	
D_2	273	190—220	ultrasonică
	293	3	
	300	5,3	ultrasonică
N_2	302	6	
	303	4,7	
	293	2	
	298	14	
O_2	200	4,1	ultrasonică
	303	4,1	
	373	7	tub de șoc
HCl	—	7	ultrasonică
	298	1,3—2	ultrasonică
CO_2	305	10	
	330—388	1,5	tub de șoc
	298	1,3—2	ultrasonică
N_2O	330—388	1,5	tub de șoc
NH_3	293	10	ultrasonică
CH_4	314	14— 17	ultrasonică

[1]) Pentru descrierea metodelor experimentale: B. Stevens, op.cit., p. 45—122. M. Hartmann, „Chemische Elementarprozesse", Berlin-Heidelberg, New York, 1968, p. 157—259. capitolele întocmite de J. B. Toennies, H. G. Wagner și B. A. Thrush.

[2]) Vol. II, 1, ec. (II, 2—28).

[3]) B. Stevens, op. cit., p. 130.

În gazele mai grele, numărul Z_{rot} este mult mai mic: transferul energiei rotaționale este mult mai eficient. În general, datele experimentale concordă cu valorile calculate, cel puțin ca ordin de mărime.

Potrivit ecuației (V, 3—3), numărul de ciocniri $Z_{1.0}$ necesar pentru a dezactiva primul nivel vibrațional este legat de probabilitatea de ciocnire $p_{1.0}$, prin relația:

$$Z_{1.0} = \frac{1}{p_{1.0}}.$$

Introducînd numărul de ciocniri $Z_{1.0}$ și timpul de relaxare τ, rezultă relația:

$$Z_{1.0} = \frac{1}{p_{1.0}} = Z\tau \ . \qquad \text{(V, 4—2)}$$

Dacă $h\nu$ nu diferă sensibil de kT, populația nivelelor superioare nu mai poate fi neglijată și relația precedentă urmează să fie înlocuită prin expresia [1]):

$$Z_{1.0} = \frac{1}{p_{1.0}} = Z(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})\tau. \qquad \text{(V, 4—3)}$$

Această relație este mai generală decît (V, 4—2), la care se reduce cînd $h\nu \gg kT$ și se utilizează pentru a obține numărul Z_{10}, pentru dezactivarea primului nivel vibrațional, din timpul de relaxare.

În tabloul V—3 sînt date valorile timpului de relaxare τ și ale numărului Z_{10} pentru două gaze formate din molecule biatomice [2]) — N_2 și O_2 — la mai multe temperaturi. Cifrele din paranteze (a) indică operația $\times 10^a$. Acolo unde lipsesc valorile timpului de relaxare, acestea pot fi evaluate cu ajutorul următoarelor ecuații semiempirice:

$$\log \tau = \frac{102}{T^{1/3}} - 11{,}24 \text{ secunde pentru } N_2;$$

$$\log \tau = \frac{57 \cdot 92}{T^{1/3}} - 9{,}766 \text{ secunde pentru } O_2.$$

Pentru verificarea ecuațiilor din § V. 3 vom analiza variația numărului de ciocniri Z_{10} cu temperatura. În acest scop vom relua ecuația (V, 3—18) care, pentru ciocniri între molecule identice, devine:

$$p_{1.0} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\left(\frac{\varepsilon}{h\nu}\right)\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/6} e^{\left[-\frac{3}{2}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/3} + \frac{h\nu}{2kT} + \frac{\varepsilon a}{kT}\right]}, \qquad \text{(V, 4—4)}$$

[1]) B. STEVENS, op,. cit., p. 134.
[2]) Date mai complete: B. STEVENS, op. cit., p. 202.

TABLOUL V—3

Timpul de relaxare și numărul de ciocniri Z_{10} pentru moleculele biatomice N_2 și O_2

T, °K	$\tau(\mu s)$	$Z_{1,0}$	T, °K	τ (μs)	$Z_{1,0}$
N_2			O_2		
1 020	1,44(3)	4,41(6)	574	1,01(3)	3,92(6)
1 186	7,96(2)	2,18(6)	692		2,07(6)
1 736		3,6(6)	771,6		1,13(6)
2 066		1,0(6)	865,1		6,12(6)
2 153	99	1,5(5)	976,6		3,25(5)
2 240	89	1,3(5)	1 111		1,71(5)
2 250	100	2,9(5)	1 276		8,84(4)
2 270	88	1,3(5)	1 479		4,48(4)
2 450	80	1,1(5)	1 736		2,22(4)
2 500		2,7(5)	2 066		1,08(4)
2 525	70	8,6(4)	2 500		5,10(3)
2 845	37	4,1(4)	3 086		2,33(3)
3 086		6,6(4)	3 906		1,03(3)
3 870	14,7	1,1(4)	4 444		6,74(2)
3 906		1,54(4)	5 102		4,35(2)
4 197	99	6,7(3)			
4 633	7,1	4,2(3)			

unde :

$$\varepsilon = \frac{16\,\pi^4 \mu \nu^2}{\alpha^2},$$

diferitele mărimi avînd semnificările cunoscute. Singura variabilă independentă este temperatura T și singurul parametru ajustabil este coeficientul α, definit prin relația :

$$\alpha = -\frac{\mathrm{d} \ln V(r)}{\mathrm{d}r},$$

care reprezintă panta potențialului intermolecular $V(r)$ în vecinătatea vitezei relative optime de ciocnire w_a^* :

$$\frac{V(r)}{kT} = \frac{\mu\, w_a^{*2}}{2\,kT} = \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/3} /2 .$$

Are dimensiunile unei lungimi reciproce și se exprimă în $Å^{-1}$.

Rearanjînd ecuația (V, 4—4) sub formă logaritmică, se obține expresia :

$$\log \frac{Z_{1,0}}{T^{1/6}} + \frac{h\nu + 2\varepsilon_a}{4{,}606\,kT} = \log \left\{ \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{h\nu}{\varepsilon}\right) \left(\frac{k}{\varepsilon}\right)^{1/6} \right\} + \frac{3}{4{,}606} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{1/3}, \qquad (\text{V, } 4\text{—}5)$$

din care rezultă că partea stîngă a egalității depinde liniar de $T^{-1/3}$.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dreapta rezultată are ca ordonată la origine suma:

$$\log\left\{\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} h\nu k^{1/6}\right\} - \frac{7}{6}\log\,(16\,\pi^4\nu^2\mu) + \frac{7}{3}\log\,\alpha \qquad (V,\,4-6)$$

și coeficientul unghiular:

$$\left(\frac{54\,\pi^4\mu\nu^2}{k\alpha^2}\right)^{1/3} /2{,}303. \qquad (V,\,4-7)$$

Datele din tabloul V—3 sînt reprezentate, conform ecuației (V, 4—5), în figura V—3. La temperaturi ridicate, datele se așază mulțumitor pe drepte; la temperaturi mai coborîte, dependența liniară de $T^{-\frac{1}{3}}$ este mai puțin respectată.

Formulele (V, 4—2) și (V, 4—3) își păstrează valabilitatea și pentru gazele formale din molecule poliatomice dar timpul de relaxare τ urmează să fie înlocuit prin constanta de timp β, definită prin relația:

$$\beta = \frac{C_1}{C_3}, \qquad (V,\,4-8)$$

în care C_1 este contribuția capacității calorifice datorată celei mai mici frecvențe intermoleculare de vibrație, iar C_3 capacitatea calorifică vibrațională totală.

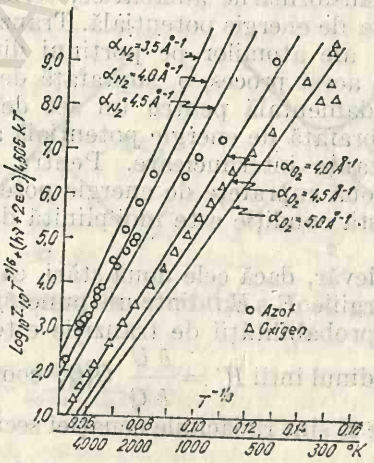


Fig. V—3. — Z_{10} în funcție de temperatură pentru N_2 și O_2.

În tabloul V—4 sînt redate, spre exemplificare, cîteva valori τ, β, Z_{10} pentru H_2O și Cl_2.

Dependența de temperatură a numărului de ciocniri Z_{10} urmează și pentru gazele formate din molecule poliatomice, ecuația (V, 4—5).

TABLOUL V—4

Timpul de relaxare τ, *timpul de relaxare redus și* Z_{10} *(pentru cea mai mică frecvență* ν*)* [1]

T, °K	τ (μ s)	$\beta(\mu$ s)	Z_{10}	T, °K	$\tau(\mu$ s)	$\beta(\mu$ s)	Z_{10}
H_2O : $\nu = 1\,595$ cm^{-1}		$r_0 = 2{,}72$Å		CO_2 : $\nu = 672$cm^{-1}		$r_0 = 3{,}98$ Å	
323	2 (−2)	2 (−2)	2,0 (2)	242	13,5	12,9	1,3 (5)
371	1,1 (−2)	1,0 (−2)	94	291	83	78	6,5 (4)
413	1,0 (−2)	0,9 (−2)	78	315	3,7	3,4	2,6 (4)
456	1,6 (−2)	1,5 (−2)	1,2 (2)	324	3,2	2,9	2,2 (4)

5. TRANZIȚII NEADIABATICE

Am considerat pînă acum tranziții adiabatice. În această aproximație, nivelele de energie ale electronilor $u_{el}(R)$ sînt determinate pentru fiecare configurație a coordonatelor nucleare R. Dacă parametrul $\omega_{el}(R)\,\tau$ este suficient de mare, nivelele electronice sînt bine separate între ele și fiecare din acestea poate fi considerat ca energia potențială a nucleelor sau atomilor care aparțin sistemului, într-o stare electronică dată. În aproximația adiabatică se presupune că mișcarea atomilor nu produce tranziții între diferite nivele electronice de energie. Transferul de energie prin ciocnire este descris atunci ca mișcare a atomilor pe o suprafață determinată de energie potențială. Tranzițiile între stări diferite electronice pot avea loc prin așa-numitele tranziții *neadiabatice*. Evaluarea probabilităților unor asemenea tranziții formează obiectul teoriei tranzițiilor neadiabatice.

În transformările adiabatice, termenii electronici pot fi concepuți ca suprafețe de energie potențială. Tranzițiile neadiabatice pot fi imaginate ca sărituri ale atomilor pe porțiuni din suprafețe de energie potențială diferite. În acest proces, o suprafață de energie potențială, care formează starea fundamentală pentru un set de distanțe intermoleculare, poate deveni suprafață de energie potențială a unei stări excitate pentru un alt set de distanțe internucleare. Pentru ca tranziții neadiabatice să aibă loc, cele două suprafețe de energie potențială trebuie deci să se intersecteze. Această condiție este îndeplinită dacă cele două stări nu au aceeași simetrie.

În adevăr, dacă cele două stări, cărora le revin funcțiile de undă ψ_1, ψ_2, au energiile E_1, E_2, dintr-un punct, foarte apropiate sau egale, pentru evaluarea probabilității de tranziție este suficient să se considere perturbația de ordinul întîi $H' = \dfrac{\partial U}{\partial Q}\,Q$ (Q, coordonata de reacție). Energiile de perturbație E sînt rădăcinile ecuației seculare :

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E & H'_{12} \\ H'_{12} & H'_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \qquad (V,\ 5—1)$$

[1] B. Stevens, op. cit., p. 208.

Rezolvînd ecuaţia, se obţin rădăcinile:

$$E = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \left[\frac{(E_1 - E_2)^2}{4} + H_{12}'^2 \right]. \qquad \text{(V, 5—2)}$$

Pentru ca cele două suprafeţe care corespund funcţiilor de undă ψ_1, ψ_2 să se intersecteze, sînt necesare egalităţile $E_1 = E_2$ şi $H_{12}' = 0$. Cum:

$$H_{12}' = Q \int \psi_1 \frac{\partial U}{\partial Q} \psi_2 \mathrm{d}\tau,$$

ultima egalitate subsistă numai cînd ψ_1 şi ψ_2 au simetrii diferite. Se intersectează deci numai suprafeţele de energie potenţială ale stărilor de simetrie diferită. Suprafeţele stărilor de aceeaşi simetrie nu se intersectează.

În figura V—4 sînt reprezentate două cazuri privind intersecţia suprafeţelor de energie potenţială. Figura V—4 *a* se referă la stări care diferă prin simetrie, multiplicitate de spin (sau prin ambele) iar figura V—4 *b* la stări de aceeaşi simetrie şi spin. În ultimul caz, cele două suprafeţe nu se intersectează, ci sînt despărţite printr-o energie considerabilă $2\varepsilon_{12}$. Într-un asemenea sistem probabilitatea ca electronii să sară între cele două suprafeţe de energie potenţială este foarte redusă.

În cazul din figura V—4 *a*, normal ar fi ca cele două suprafeţe să se intersecteze. Dar în urma interacţiei dintre unele nivele se produce o energie de despicare $2\varepsilon_{12}$ foarte mică în raport cu cea din figura V—4 *b*. Se pune acum întrebarea dacă sistemul se va comporta adiabatic, rămînînd pe suprafaţa de cea mai joasă energie sau va sări între cele două suprafeţe. Probabilitatea P pentru o asemenea săritură a fost calculată de Landau, Zener şi Stuckelberg [1]:

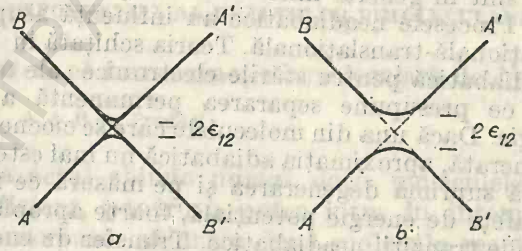


Fig. V—4. — *a)* Energia $2\varepsilon_{12}$ pentru stări care diferă prin simetrie sau multiplicitate de spin. *b)* Energia $2\varepsilon_{12}$ pentru stări cu aceeaşi multiplicitate de spin.

$$P = \mathrm{e}^{-\frac{4\pi^2\varepsilon_{12}^2}{hw\,|s_1 - s_2|}}, \qquad \text{(V, 5—3)}$$

unde w este viteza de-a lungul coordonatei de reacţie, iar s_1, s_2 coeficienţii unghiulari sub care s-ar intersecta cele două suprafeţe dacă nu s-ar produce despicarea ε_{12}. Probabilitatea comportării neadiabatice se apropie de

[1] L. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion*, 88 (1932); 2, 46 (1932). C. Zener, *Proc. Roy. Soc.*, A, 137, 696 (1932); A, 140, 666 (1933). E. G. C. Stuckelberg, *Helv. Phys. Acta*, 5, 369 (1932), H. Hartmann, op. cit., p. 43, capitolul întocmit de E. E. Nikitin.

unitate cînd ε_{12} se apropie de zero sau viteza w creşte indefinit. Dacă $\varepsilon_{12} \sim 2.10^{-3}$ eV (46 cal · mol^{-1}) $w \sim 2.10^4$ cm · s^{-1} şi$(s_1 - s_2) \sim 2.10^8$ eV · cm^{-1}, probabilitatea P este egală cu $7 \cdot 10^{-3}$, o bună probabilitate pentru tranziţie.

Există două mecanisme principale pentru producerea de energie de interacţie între stări de simetrii şi multiplicităţi diferite. Prima este cuplarea vibronică sau cuplarea Herzberg-Teller care constă din introducerea în funcţia de undă a stării fundamentale, funcţii de undă ale stării excitate, ca rezultat al vibraţiilor moleculare nesimetrice. Este un mecanism pentru interacţii între stări ale unor specii chimice diferite. Al doilea mecanism important constă din cuplarea spin-orbită care schimbă simultan atît multiplicitatea de spin cît şi simetria de stare [1]).

Conform regulilor lui Wigner şi Witmer [2]), în procesele adiabatice spinul şi multiplicitatea de spin se conservă. Astfel, în procesele [3]):

$$O(^1D) + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O(^3P) + O_2(^1\Delta_g)$$

$$O(^1D) + CO(^1\Sigma) \rightarrow CO_2(^1\Sigma)$$

numărul cuantic de spin este comun reactanţilor şi produşilor de reacţie. În procesele neadiabatice are loc o schimbare a spinului şi a mutiplicităţii de spin. Pentru exemplificarea acestor procese, menţionăm reacţiile:

$$O(^3P) + CO(^1\Sigma) \rightarrow CO_2(^1\Sigma)$$

$$O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + O_2(^1\Sigma_g)$$

$$N_2O(^1\Sigma^+) \rightarrow N_2(^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$$

Probabilităţile pentru procese „cu interdicţie de spin" din această categorie sînt în general mici.

Procesele neadiabatice au influenţă asupra transferului de energie vibraţională-translaţională. Teoria schiţată în § V. 3 se baza pe aproximaţia adiabatică pentru stările electronice ale moleculelor care se ciocnesc, ceea ce presupune separarea permanentă a nivelelor electronice de energie. Dacă una din moleculele care se ciocnesc se află în stare electronică degenerată, aproximaţia adiabatică nu mai este aplicabilă. Interacţia moleculară suprimă degenerarea şi pe măsură ce moleculele se apropie, apar suprafeţe de energie potenţială, foarte apropiate între ele, între care sînt posibile tranziţii neadiabatice. Transfer de energie vibraţională în energie electronică este îndeosebi posibilă la distanţe intermoleculare mici, cînd diferenţa de energie dintre nivelele electronice devine egală cu o cuantă de energie vibraţională moleculară. Cînd, după ciocnire, moleculele se îndepărtează, energia electronică transferată este transformată în energie cinetică relativă. Rezultatul final al ciocnirii constă astfel în transfer de energie moleculară vibraţională în energie de translaţie prin intermediul unei tranziţii electronice neadiabatice. Aceste procese concură cu procesele uzuale de transferare în cadrul unei stări electronice invariabile, care devin apreciabile cînd este îndeplinită cunoscuta condiţie $\omega \tau \gg 1$.

---

[1]) Pentru o expunere mai completă: R. G. Pearson, „Symmetry Rules for Chemical Reactions", New York, London, Sydney, Toronto, 1976, p. 14, 125, 458.

[2]) E. Wigner, E. E. Witmer, *Z. Phys.*, 51, 859 (1928).

[3]) Pentru simbolurile din paranteze: vol. I, 1, p. 393.

Capitolul VI

DEDUCEREA MOLECULAR-CINETICĂ A FACTORULUI PREEXPONENȚIAL A

În capitolul IV au fost schițate metodele de evaluare a energiei de activare E a reacțiilor chimice elementare. Urmează acum să considerăm cealaltă principală mărime care figurează în ecuația lui Arrhenius (IV, 1 — 2): factorul preexponențial A. Se ajunge astfel la o cunoaștere mai completă a fenomenelor moleculare care stau la baza reacțiilor chimice elementare.

În decursul timpului evaluarea factorului preexponențial A, a fost abordată succesiv pe două căi: din numărul total de ciocniri intermoleculare și din teoria complexului activat. Ambele direcții se dovedesc utile dar teoria complexului activat este mai unitară și mai generală. În acest capitol este prezentată numai deducerea molecular-cinetică a factorului A, din numărul ciocnirilor intermoleculare, pentru reacții elementare de diferite ordine. Teoria complexului activat și unele din aplicațiile sale formează obiectul capitolului următor.

Prima teorie molecular-cinetică cantitativă a factorului preexponențial A a fost formulată de Trautz [1] și Lewis [2] și dezvoltată de Hinshelwood [3] și Bodenstein [4] Urmînd exemplul lui Lewis, vom începe capitolul cu evaluarea factorului preexponențial al reacțiilor bimoleculare.

1. FACTORUL PREEXPONENȚIAL AL REACȚIILOR BIMOLECULARE

Pare rezonabil să admitem că într-o reacție bimoleculară de forma:

$$A + B \rightarrow \text{Produși}$$

reactanții A, B participă la actul chimic numai dacă moleculele lor constituente se apropie suficient, pentru a putea intra în interacție. Pentru simplificare vom presupune că între două molecule reactante are loc o reacție chimică cînd distanța dintre centrele acestora se reduce la semisuma $\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}$ a diametrelor lor, adică atunci cînd între ele are loc o *ciocnire*. Viteza de reacție este deci dependentă de numărul de ciocniri care se produc în unitatea de timp și unitatea de volum între

---

[1] M. Trautz, *Z. anorg. Chem.*, **96**, 1 (1912).

[2] W. C. McC. Lewis, *J. Chem.Soc.*, **113**, 417 (1918).

[3] C. N. Hinshelwood, „Reaktionskinetik gasförmiger Systems", traducere din l. engleză, Leipzig, 1928, p. 40.

[4] M. Bodenstein, Lindner, *Z phys. Chem.*, **100**, 68 (1922).

moleculele celor două gaze A, B. Pentru numărul Z_{AB} de ciocniri dintr-un cm^3, pe secundă teoria cinetică a gazelor conduce la expresia[1]) :

$$Z_{AB} = n_A n_B \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \left[8\pi k T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)\right]^{1/2}, \quad \text{(VI, 1—1)}$$

în care n_A, n_B reprezintă numărul de molecule din A și B pe cm^3, iar m_A, m_B masele moleculelor din cele două gaze. Această expresie redă corect dependența de concentrație a vitezei de reacție dar numărul de ciocniri Z_{AB} este cu mult prea mare față de viteza reală a celor mai multe reacții. Apoi, potrivit acestei expresii, constanta de viteză ar urma să depindă liniar de $T^{1/2}$, pe cînd experiența confirmă valabilitatea ecuației (IV, 1—8). Rezultă deci că viteza de reacție nu poate fi identificată cu numărul de ciocniri Z_{AB} și, pentru a introduce dependența de temperatură a constantei de viteză, cerută de ecuația lui Arrhenius, este necesară completarea expresiei (VI, 1—1).

Pentru determinarea acestei completări vom presupune că nu toate ciocnirile considerate sînt urmate de reacție chimică ci numai ciocnirile în care intervine o energie cinetică relativă, de-a lungul liniei centrelor de ciocnire, superioară unei valori critice ε_c pe moleculă. Pentru evaluarea numărului de ciocniri eficace vom pleca de la relația [2]) :

$$dZ = n_A n_B \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu c_r^2}{2kT}} c_r^2 \, dc_r \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta. \quad \text{(VI, 1—2)}$$

care dă numărul de ciocniri dZ între moleculele A, B a căror viteză relativă c_r se află între c_r și $c_r + dc_r$ și face cu linia centrelor un unghi cuprins între ϑ și $\vartheta + d\vartheta$; μ reprezintă masa redusă a sistemului $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)$. Pentru ca energia cinetică relativă de-a lungul liniei centrelor să fie mai mare decît ε_c trebuie ca $\frac{1}{2}\mu c_r^2 \cos^2\vartheta > \varepsilon_{c_r}$; atunci numărul total al ciocnirilor a căror energie îndeplinește această condiție se obține integrînd ecuația precedentă pentru ϑ cuprins între limitele $\vartheta = 0$ și $\vartheta = \text{arc cos}\left(\frac{2\varepsilon}{\mu c_r^2}\right)^{1/2}$ și c_r cuprins între $c_r = \left(\frac{2\varepsilon_c}{\mu}\right)^{1/2}$ și $c_r = \infty$. În urma integrării se obține :

$$Z_{AB}(\varepsilon > \varepsilon_c) = n_A n_B \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)\right]^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_c}{kT}} \quad \text{(VI, 1—3)}$$

În practică, se utilizează expresia :

$$Z_{AB}(E > E_c) = n_A n_B \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} e^{-\frac{E_c}{RT}}, \quad \text{(VI, 1—3')}$$

[1]) Vol. II, 1, ecuațiile (II, 2—23), (II, 2—24).
[2]) Vol. II, 1. Se deduce din ecuația (II, 2—3).

în care E_c — energia de activare — este raportată la 1 mol, constanta lui Boltzmann este înlocuită prin constanta R, iar masele m_A, m_B sînt înlocuite prin greutățile moleculare M_A, M_B.

Identificînd numărul ciocnirilor eficace din unitatea de volum pe unitatea de timp cu viteza de reacție și ținînd seamă de ecuația lui Arrhenius, rezultă :

$$k = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} e^{-\frac{E_c}{RT}} = Ae^{-\frac{E_c}{RT}}. \quad \text{(VI, 1—4)}$$

De aici decurge semnificarea moleculară și valoarea factorului preexponențial :

$$A = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} \text{cm}^3 . \text{molec.}^{-1} \text{s}^{-1}. \quad \text{(VI, 1—5)}$$

Pentru un diametru mediu de 3Å și o masă redusă de circa 20, se obține, la temperatura de 300° K : $A \sim 1{,}6 \cdot 10^{-10}$ cm^3. molec.$^{-1}$ s^{-1}. Mai frecvent se exprimă A în $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$A = \frac{N}{10^3}\left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} 1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad \text{(VI, 1—6)}$$

N fiind numărul lui Avogadro. Cu datele de mai înainte se obține : $A \sim 10^{11}$ $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Așa cum rezultă din expresiile (VI, 1—5), (VI, 1—6) factorul preexponențial nu este riguros constant ci variază proporțional cu $T^{1/2}$. Dar în intervalele restrînse de temperatură în care se studiază vitezele de reacție, variația factorului A cu temperatura este neglijabilă comparativ cu variația predominantă a exponențialei $e^{-\frac{E_c}{RT}}$.

Pentru reacțiile bimoleculare de forma :

$$2\,A \rightarrow \text{Produși}$$

numărul ciocnirilor Z_{AA}, cu energie superioară valorii critice E_c, se poate obține punînd în (VI, 1—3) : $\sigma_B = \sigma_A$, $M_B = M_A$, $n_A = n_B = \frac{n}{2}$, n fiind numărul total de molecule pe cm^3. Rezultă astfel [1] :

$$Z_{AA} = 2n^2 \sigma_A^2 \left(\frac{\pi kT}{m_A}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_c}{RT}}. \quad \text{(VI, 1—7)}$$

[1] Vol. II, 1, ecuația (II, 2—29).

Deoarece la fiecare ciocnire eficace reacţionează două molecule, viteza de reacţie este de două ori mai mare, iar factorul preexponenţial devine:

$$A = 4\,\sigma_A^2 \left(\frac{\pi\, kT}{m_A}\right)^{1/2} \text{cm}^3.\text{molec.}^{-1}\,\text{s}^{-1} \qquad \text{(VI, 1—8)}$$

sau:

$$A = \frac{4\,N}{10^3}\,\sigma_A^2 \left(\frac{\pi\, RT}{M_A}\right)^{1/2} \text{l}\cdot\text{mol.}^{-1}\,\text{s}^{-1}. \qquad \text{(VI, 1—9)}$$

Pentru a verifica valabilitatea ecuaţiilor (VI, 1—5) — (VI, 1—9), urmează să comparăm valorile teoretice ale factorilor preexponenţiali, calculate cu ajutorul acestor ecuaţii, cu valorile lor experimentale, obţinute din constantele cinetice aplicînd ecuaţia lui Arrhenius. Pentru aceasta este necesară cunoaşterea atît a maselor şi diametrelor de ciocnire ale moleculelor reactanţilor, cît şi a energiei de activare E_c. Masele şi ponderile moleculare sînt mărimi totdeauna accesibile, iar diametrele moleculare pot fi deduse, spre exemplu, din mărimile de transport în gaze (viscozităţi, difuzibilităţi) [1]). Calculul energiei de activare (capitolul IV), din date care să nu implice măsurători ale vitezelor de reacţie, este dificil şi prea puţin exact. De aceea, se preferă valoarea experimentală a energiei de activare, obţinută prin procedeele schiţate în § IV. 1.

Deoarece A este foarte sensibil la erorile care afectează energia E_c, este de preferat aplicarea ecuaţiei lui Arrhenius în forma logaritmică:

$$\log k = \log A - \frac{E_c}{2{,}303\,RT}. \qquad \text{(VI, 1—10)}$$

Din dreapta obţinută reprezentînd grafic $\log k$ în funcţie de $\frac{1}{T}$ se poate determina atît energia de activare E_c cît şi $\log A$.

Variaţiile atît ale temperaturii cît şi ale masei reduse au o influenţă mică asupra valorii teoretice a factorului A deoarece ambele apar la puterea 1/2. De aceea într-o primă orientare ne putem fixa la o temperatură medie de 600°K şi la mase reduse cuprinse între 2 şi 50. Admiţînd un diametru molecular comun de 3,5 Å pentru reactanţi, se calculează un factor preexponenţial cuprins între 10^{11} şi 10^{12} $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, iar $\log A$, între 11 şi 12. În tabloul VI—1 sînt date valorile experimentale $\log A$ aşezate în ordine descrescătoare pentru cîteva reacţii elementare. Pentru primele cîteva reacţii, $\log A$ se menţine în jurul uneia din valorile calculate mai înainte. Sînt, în general, reacţii în care reactanţii sînt formaţi din particule simple — atomi şi molecule biatomice. Odată cu creşterea complexităţii moleculelor care constituie reactanţii, factorul preexponenţial A scade. Aceasta dovedeşte că în actul chimic un rol important revine şi orientării moleculelor în momentul ciocnirii. În adevăr, influenţa orientării este proprie

[1]) Vol. II, 1, capitolul III, tablourile III — 2 şi III — 5.

TABLOUL VI—1

Log A *pentru cîteva reacții elementare*

A exprimat în $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Reacția	E_c, kcal·mol^{-1}	log A
$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$	39,0	11,1
$2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$	44,0	10,9
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	5,5	10,9
$H + H_2 \rightarrow H_2 + H$	7,5	10,7
$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$	20,3	9,6
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	10,4	8,3
$C_4H_6 + C_2H_4 \rightarrow$ ciclo-C_6H_{10}	27,5	7,5
$O_3 + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7O + HO_2$	12,1	6,5

moleculelor mari, complexe, a căror suprafață dispune de zone de reactivitate foarte diferite. Reacția chimică are loc numai cînd ciocnirile favorizează interacții între zonele reactive ale moleculelor, ceea ce depinde, evident de orientarea acestora.

Pentru a ține seamă de acest fenomen, Hinshelwood a introdus factorul P, definit prin relația:

$$P = \frac{A_{exper.}}{A_{calc.}}, \qquad \text{(VI, 1—11)}$$

numit *factor steric* sau factor Hinshelwood. În general $P < 1$ și poate lua o gamă largă de valori, ajungînd pînă la 10^{-8} și chiar sub această cifră.

O evaluare aproximativă a factorului steric se poate obține[1]) formînd expresia $\log \frac{A}{T^{1/2}}$ cu ajutorul ecuațiilor (VI, 1—6) și (VI, 1—9), ținînd acum seamă de valoarea exactă a ponderilor moleculare M_A, M_B. Scriind ecuația lui Arrhenius sub forma:

$$\log k = \log A' + \log T^{1/2} - \frac{E_c}{2{,}303\,RT},$$

se vede imediat că valorile experimentale ale termenului log A' reprezintă $\log \frac{A_{exper.}}{T^{1/2}}$. Din diferența $\log \frac{A_{exper.}}{T^{1/2}} - \log \frac{A_{calc.}}{T^{1/2}}$ rezultă imediat $\log A_{exper.} - \log A_{calc.}$, de unde se deduce apoi factorul steric. În tabloul VI—2 sînt date valorile factorului steric pentru cîteva reacții elementare. În coloana a 3-a este dat log A', adică $\log \frac{A_{exper.}}{T^{1/2}}$. La evaluarea mărimilor $\log \frac{A_{calc.}}{T^{1/2}}$ s-a atribuit același diametru moleculelor, de 3,5 Å, tuturor gazelor din tablou.

---

[1]) S. W. Benson, op. cit., p. 290.

TABLOUL VI–2

Factorul steric pentru cîteva reacții elementare

A, $l.mol^{-1}\cdot s^{-1}$

Reacția	E_c kcal·mol^{-1}	$\log \frac{A_{exper.}}{T^{1/2}}$	$\log \frac{A_{calc.}}{T^{1/2}}$	P
$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$	38,9	9,52	10,38	0,14
$D_2 + I_2 \rightarrow 2\,DI$	39,5	9,79	10,23	0,36
$2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$	42,5	9,31	9,62	0,49
$2\,NO_2 \rightarrow 2\,NO + O_2$	26,6	8,42	9,87	$3{,}6\cdot10^{-2}$
$NO + NO_2Cl \rightarrow NOCl + NO_2$	6,6	7,73	9,76	$9{,}3\cdot10^{-3}$
$CH_3 + NO \rightarrow CH_3NO$	0	6,20	10,00	$1{,}5\cdot10^{-4}$
C_2H_4 + butadienă → ciclohexenă	26,7	5,8	9,89	$3{,}1\cdot10^{-5}$
Izobutenă + HCl → t C_4H_9Cl	24,1	4,6	9,85	$5{,}6\cdot10^{-6}$

Factorul steric P are valori deosebit de mici în cîteva grupe de reacții elementare pe care urmează să le menționăm pe scurt. În primul rînd, așa cum s-a arătat în § V. 5, procesele adiabatice decurg foarte încet. De aceea, reacțiile adiabatice, care au loc cu schimbarea multiplicității de spin, prezintă factori sterici mici : ciocnirile intermoleculare au o eficiență chimică redusă. De asemenea, dacă nivelele de energie vibrațională sînt prea distanțate, transferul energiei de vibrație în energie de translație este ineficient ca și transferul de energie între nivelele de vibrație. Procesele care implică un asemenea transfer de energie, cum sînt reacțiile de dezactivare, sînt caracterizate, la rîndul lor, prin factori sterici mici.

Tot astfel, vitezele reacțiilor în care moleculelele produse pot reface spontan reactanții, sînt cu mult mai mici decît cele calculate din numărul ciocnirilor. Reacțiile bimoleculare dintre atomi sau radicali sînt cei mai importanți reprezentanți ai grupei. Spre exemplu, molecula de hidrogen formată prin reacția :

$$H + H \rightarrow \overset{*}{H}_2$$

posedă, sub formă vibrațională, în legătura H — H inițial formată, întreaga căldură de reacție (circa 100 kcal·mol^{-1}). Cum reacția dintre atomii de hidrogen are loc cu energie de activare foarte mică sau nulă, molecula H_2 se poate disocia în cursul primei vibrații dacă nu este imediat stabilizată printr-un proces adecvat. Stabilizarea poate fi mijlocită prin tripla ciocnire :

$$H + H + M \rightarrow H_2 + M$$

în care o moleculă străină M preia o parte sau întreaga căldură moleculară de reacție. Aceste reacții „de triplă ciocnire" vor fi tratate ulterior. Aici să subliniem doar că viteza adevăratei reacții bimoleculare, de reunire a atomilor în molecule, este cu mult mai mică decît cea dedusă din numărul ciocnirilor. Odată cu creșterea complexității corpusculelor care formează reactanții, crește numărul legăturilor din moleculele produșilor de reacție, pe care repartizîndu-se acum căldura de reacție, asociațiile bimoleculare devin stabile și reacția poate decurge cu viteză normală.

Din aceste considerații rezultă că factorului steric îi revine o semnificare fizică reală, deși nu poate fi calculat din mărimi moleculare. Acest fapt constituie punctul slab în raportarea mărimilor cinetice la ciocnirile dintre molecule. Originea deficienței se află în premisa inadecvată care stă la baza teoriei ciocnirilor : făcînd abstracție de constituția reală a moleculelor, de neomogenitatea chimică a suprafeței lor, ele sînt asimilate cu simple sfere rigide. De aceea s-au făcut mai multe încercări în vederea îmbunătățirii teoriei reacțiilor chimice prin ciocniri intermoleculare. Prezentarea acestor încercări formează obiectul capitolului care încheie studiul reacțiilor elementare.

2. REACȚII TRIMOLECULARE ȘI DE TRIPLĂ CIOCNIRE

Așa cum s-a arătat în § I. 4, puținele reacții trimoleculare, amănunțit studiate, au loc după schema :

$$A + 2\ B \rightarrow \text{Produși}$$

în care reactantul B este, în toate aceste reacții, oxidul azotic NO, iar A poate fi H_2, O_2, Cl_2 sau Br_2. Factorul preexponențial din ecuația lui Arrhenius, aplicată la aceste reacții, are valori mici : $10^3 — 10^4$. Cu excepția reacției dintre NO și H_2, celelalte reacții au energii de activare mici. Reacția dintre NO și O_2 :

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$$

are chiar o energie de activare negativă și constanta sa de viteză prezintă, în consecință, un coeficient de temperatură negativ, ceea ce reiese din tabloul VI—3.

Pentru explicarea acestui fenomen, mult discutat, se presupune că reacția decurge în două trepte. Mai întîi se formează dimerul $(NO)_2$ prin combinarea a două molecule de NO, cu eventuală degajare de căldură. Urmează apoi reacția dintre O_2 și $(NO)_2$, treaptă determinantă de viteză. Concentrația dimerului descrește, firește cu ridicarea temperaturii și dacă viteza acestui fenomen depășește creșterea vitezei reacției din treapta a doua, datorată ridicării temperaturii, rezultă un coeficient negativ de temperatură. Explicația a fost supusă și la o verificare cantitativă[1].

TABLOUL VI—3

Variația constantei de viteză cu temperatura, la reacția

$2\ NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

$T°K$	$k \cdot 10^{-6}$
273	2,09
333	1,33
470	1,80
564	0,68
662	0,61

Extinzînd și la reacțiile trimoleculare teoria vitezelor de reacție prin ciocniri intermoleculare, urmează să raportăm constanta de viteză k_3 la numărul ciocnirilor triple, care rezultă din întîlnirea unei molecule A cu două molecule B. Numărul ciocnirilor de acest fel, Z_3, este dat de expresia[2] :

$$Z_3 = \pi\, n_A\, n_B^2 \left\{ \sigma_A^3\, \sigma_B^2 \left(\frac{8\,\pi\, kT}{m_B} \right)^{1/2} + \sqrt{2}\ \sigma_{AB}^2\, \sigma_B^3 \left[8\,\pi\, kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \right\}, \qquad \text{(VI, 2—1)}$$

[1] E. A. Moelwyn-Hughes, „Physical Chemistry", London, New York, Paris, 1957, p. 1126.

[2] Vol. II, 1, ecuația (II, 2—48).

în care n_A, n_B reprezintă numărul moleculelor din gazele A, B pe cm^3 de amestec gazos, σ_A, σ_B, σ_{AB} diametrele moleculelor gazelor A, B şi semidiametrul dubletului AB, iar m_A, m_B masele moleculelor celor două gaze. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute. Constanta de viteză se obţine înmulţind numărul ciocnirilor Z_3 cu exponenţiala $e^{-\frac{E_c}{RT}}$, în care E_c este energia de activare a reacţiei. Factorului preexponenţial A îi revine atunci expresia:

$$A = \pi \left\{ \sigma_A^3 \, \sigma_B^2 \left(\frac{8 \pi kT}{m_B} \right)^{1/2} + \right.$$

$$\left. + \sqrt{2} \, \sigma_{AB}^2 \, \sigma_B^3 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \right\} \text{cm}^6 \cdot \text{molec.}^{-2} \text{s}^{-1} \quad \text{(VI, 2—2)}$$

sau, exprimînd concentraţiile reactanţilor în moli·litri^{-1}:

$$A = \frac{\pi N^2}{10^6} \left\{ \sigma_A^3 \, \sigma_B^2 \left(\frac{8\pi RT}{M_B} \right)^{1/2} + \right.$$

$$\left. + \sqrt{2} \, \sigma_{AB}^2 \, \sigma_B^3 \left[8 \pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \right\} \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}; \quad \text{(VI, 2—3)}$$

M_A, M_B fiind ponderile moleculare ale celor două gaze, iar N numărul lui Avogadro.

Pentru o evaluare aproximativă a factorului A după această din urmă expresie vom atribui diametrelor moleculare σ_A, σ_B şi σ_{AB} aceeaşi valoare, egală cu 2 Å, iar ponderilor moleculare M_A, M_B, valoarea medie 31. Pentru temperatura de 300°K rezultă:

$A = 1{,}40 \cdot 10^9 \ \text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $\log A = 9{,}14$. Factorul A astfel calculat este cu mult mai mare decît valorile sale experimentale [1]), date în tabloul VI—4, pentru cele cîteva reacţii trimoleculare. Ecuaţiile (VI, 2—2) şi (VI, 2—3), ca şi expresia numărului de ciocniri Z_3 din care au fost deduse, au un caracter aproximativ. Pentru a mijloci concordanţă între valorile teoretice şi datele experimentale se poate introduce un factor steric P, egal în acest caz cu circa 10^{-6}.

TABLOUL VI—4

Factorul preexponenţial al unor reacţii trimoleculare, A: $\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Reacţia	E, kcal·mol^{-1}	log A
$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$	−1,1	3,02
$2\,NO + Cl_2 \rightarrow 2\,NOCl$	3,7	3,66
$2\,NO + Br_2 \rightarrow 2\,NOBr$	0	3,5

[1]) S. Benson, op. cit., p. 310.

Este locul să reluăm tratarea reacțiilor de triplă ciocnire, întîlnite în § VI. 1. Desfășurarea acestor reacții poate fi descompusă în două faze. În prima fază :

$$A + A \rightarrow \overset{*}{A}_2 \qquad (I)$$

se formează dubletul de ciocnire $\overset{*}{A}_2$, în care este concentrată o mare cantitate de energie, ceea ce este indicat prin semnul $*$. A doua fază, de stabilizare a dubletului ca produs de reacție :

$$\overset{*}{A}_2 + M \rightarrow A_2 + M \qquad (II)$$

este caracterizată prin intervenția unei a treia corpuscule M (dintr-un gaz inert sau gaz format din molecule bi- sau poliatomice) care să preia excesul de energie, împiedicînd astfel refacerea reactanților prin dispariția dubletului. Prin însumarea celor două faze se obține ecuația chimică a reacțiilor de triplă ciocnire :

$$A + A + M = A_2 + M \qquad (III)$$

Energia de activare a acestor reacții fiind foarte mică sau nulă, constanta lor cinetică se reduce la factorul preexponențial pe care-l putem evalua din numărul de ciocniri intermoleculare. În acest scop vom considera mai întîi numărul de ciocniri, în unitatea de volum pe unitatea de timp, dintre corpusculele A, dat de expresia [1] :

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \sigma_A^2 n_A^2 \bar{c} = \frac{\sqrt{2}}{2} \sigma_A^2 n_A^2 \left(\frac{8 \pi kT}{m_A} \right)^{1/2}, \qquad (VI, 2—4)$$

în care mărimile au semnificări cunoscute. Urmează apoi să se evalueze numărul staționar de dubleți $n^*_{A_2}$, din unitatea de volum. Acesta fiind egal cu produsul $Z_{AA}\,\tau$, în care τ reprezintă viața medie a dubleților, din ecuația precedentă, rezultă imediat :

$$n^*_{A_2} = \frac{\sqrt{2}}{2} \sigma_A^2 n_A^2 \left(\frac{8 \pi kT}{m_A} \right)^{1/2} \tau. \qquad (VI, 2—5)$$

Numărul de ciocniri binare Z^*_{AM} din unitatea de volum, pe unitatea de timp, dintre dubleții $\overset{*}{A}_2$ și moleculele M este mărimea căutată. Pentru aceasta, rezultă :

$$Z^*_{A_2M} = \frac{\sqrt{2}}{2} \sigma_A^2 \, \sigma^{*2}_{A_2M} (8 \pi kT) \left[\frac{1}{m_A} \left(\frac{1}{m^*_{A_2}} + \frac{1}{m_M} \right) \right]^{1/2} n_A \, n_M \, \tau, \qquad (VI, 2—6)$$

---

[1] Vol. II, 1, ecuația (II, 2—29).

în care n_M este numărul moleculelor străine M, iar m_M masa unei asemenea molecule; $\sigma^*_{A_2M}$ reprezintă semisuma $\frac{\sigma^*_{A2} + \sigma_M}{2}$. Din (VI, 2—6) se obține expresia factorului preexponențial [1]):

$$A = \frac{\sqrt{2}}{2} \sigma_A^2 \, \sigma^{*2}_{AM} (8 \pi kT) \left[\frac{1}{m_A} \left(\frac{1}{m^*_{A_2}} + \frac{1}{m_M} \right) \right]^{1/2} \tau \quad \text{cm}^6.\text{molec}^{-2}.\text{s}^{-1} \qquad \text{(VI, 2—7)}$$

sau:

$$A = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{N}{10^6} \sigma_A^2 \, \sigma^{*2}_{AM} (8 \pi RT) \left[\frac{1}{M_A} \left(\frac{1}{M^*_{A_2}} + \frac{1}{M_M} \right) \right]^{1/2} \tau \quad \text{l}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}. \qquad \text{(VI, 2—8)}$$

După cum reiese din tabloul VI—5, valorile factorului preexponențial A, calculate cu ajutorul acestei din urmă ecuații concordă satisfăcător cu

TABLOUL VI—5

Factorul preexponențial al unor reacții de triplă ciocnire [2])

Reacția	M	σ_A, Å	$\sigma^*_{A_2}$, Å	σ_M, Å	$\log A$; $\text{l}^2.\text{mol}^{-2}\,\text{s}^{-1}$	
					exper.	calc.
$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$	He	2,28	4,27	2,58	9,14	9,03
	A			3,40	9,40	9,45
	H_2			2,94	9,60	9,23
	N_2			3,72	9,64	8,75
	CO_2			4,00	9,99	8,67
$I + I + M \rightarrow I_2 + M$	He	2,66	4,98	2,58	9,40	9,16
	A			3,40	9,70	8,74
	H_2			2,94	9,90	9,33
	N_2			3,72	10,1	8,85
	CO_2			4,00	10,6	8,78
	I_2			4,98	7,8	8,64

datele experimentale, mai ales dacă se are în vedere că exactitatea acestora nu poate fi prea mare, date fiind dificultățile inerente unor asemenea măsurători. Datele din ultima coloană sînt calculate pentru temperatura de 300°K, iar viața medie τ a fost egalată cu $2{,}0 \cdot 10^{-13}$s, care este apropiată de durata unei ciocniri.

Mecanismul mai amănunțit al reacțiilor de triplă ciocnire a fost studiat îndeosebi la reacții de recombinare a atomilor de iod [3]). S-a stabilit,

[1]) Deși factorul A nu mai este urmat aici de exponențială, i se păstrează denumirea de factor preexponențial.

[2]) S. W. Benson, op. cit., p. 310.

[3]) G. H. Bamford, C. F. H. Tipper, op.cit., 2, p. 291 și următoare, unde este indicată și bibliografia recentă.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

astfel, că în prezența unor molecule M (cum sînt hidrocarburile aromatice), recombinarea atomilor de iod are loc prin formarea unui complex :

$$I + M \rightarrow IM \quad IM + I \rightarrow I_2 + M$$

În cazul ultimei reacții din tabloul VI—5, se presupune că se formează mai întîi compusul I_3 :

$$I + I_2 \rightarrow I_3 \quad I_3 + I \rightarrow 2\,I_2$$

care reacționează în continuare cu atomii de iod, pentru a forma molecula I_2.

3. REACȚII MONOMOLECULARE

Reacțiile monomoleculare posedă o mare energie de activare și un factor preexponențial cuprins între 10^{12} și 10^{14} s^{-1}. Datele din tabloul VI—6 ilustrează însușirile cinetice ale acestor reacții.

Pînă prin anul 1925, singura reacție monomoleculară bine cunoscută era reprezentată prin descompunerea pentoxidului de azot, pe care o vom reprezenta prin ecuația :

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$$

reacție studiată de Daniels și Johnston [1]. Constanta sa de viteză se dovedește independentă de presiunea reactantului de la cîteva sute de mm Hg,

TABLOUL VI—6

Energiile de activare și factorii preexponențiali pentru cîteva reacții monomoleculare [2])

Reactantul	Produșii de reacție	log A; A, s^{-1}	E kcal·mol^{-1}
	Reacții de descompunere cu formare de molecule stabile		
CH_3CH_2Cl	$C_2H_4 + HCl$	14,6	60,8
CH_3COCH_3	$CH_2 = CO + CH_4$	14,90	68,0
$CH_3N = NCH_3$	$C_2H_6 + N_2$	15,95	51,2
$CH_3CHBrCH_3$	$CH_3CH = CH_2 + HBr$	13,00	50,7
$CH_3 - CO_2C_2H_5$	$CH_3CO_2H + C_2H_4$	12,5	47,8
$H_2C - CH_2$ | | $H_2C - CH_2$	$2\,C_2H_4$	15,6	62,5
	Reacții de izomerizare		
Ciclopropan	$CH_3 - CH = CH_2$	15,17	65,0
Ciclobutenă	$H_2C = CH - CH = CH_2$	13,08	32,5
trans-1,2-Dicloretilenă	Forma *cis*	12,7	42,0
cis-Izostilben	*trans*-izostilben	12,78	42,8
	Reacții monomoleculare cu formare de radicali		
N_2O_5	$NO_2 + NO_3$	14,8	23
$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5CH_2 + H$	12,32	77,5
C_6H_5Br	$C_6H_5 + Br$	13,30	70,9
N_2H_4	$2\,NH_2$	12,6	60,0
CH_3NO_2	$CH_3 + NO_2$	13,6	50,6

[1]) F. Daniels, E. H. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 53 (1921).

[2]) C. N. Hinshelwood, „The Kinetics of Chemical Change", Oxford, 1962, p. 118. S. W. Benson, op. cit., p. 254. 258, 262.

pînă aproape de 0,01 mm Hg. Această particularitate a reacţiei reiese din datele conţinute în tabloul VI—7.

Constanta de viteză fiind independentă de presiunea reactantului, acesta poate fi adus la un volum infinit fără ca numărul moleculelor care reacţionează în unitatea de timp să se micşoreze. În aceste condiţii de rarefiere, moleculele sînt practic izolate, ciocnirile intermoleculare devin imposibile şi activarea prin ciocnire pare astfel exclusă. Procesul de activare a moleculelor fiind însă necesar, Perrin şi Lewis[2]) au emis ideea activării acestora prin absorbţie de radiaţii. Ţinînd seamă de relaţia dintre energia de activare E şi frecvenţa radiaţiei ν :

$$E = N h \nu,$$

se calculează pentru radiaţia activă o lungime de undă egală cu 1,16 μ. Experienţa a arătat însă că această radiaţie nu are nici o influenţă asupra vitezei de descompunere a pentoxidului de azot. Totodată, în anii care au urmat, s-au descoperit numeroase alte reacţii monomoleculare a căror constantă de viteză nu mai este independentă de presiune ci scade cînd presiunea reactantului coboară sub o anumită limită. O asemenea comportare prezintă, spre exemplu, descompunerea dimetil-eterului a cărui constantă cinetică, în funcţie de presiune [3]), este redată în tabloul VI—8, pentru temperatura de 777,2 °K. În coloana a treia este dat timpul necesar (în secunde) pentru descompunerea a 31% din cantitatea iniţială a reactantului. Constanta cinetică dedusă din aceste date creşte cu presiunea iniţială pînă ce aceasta trece de 400 mm ; abia la presiuni iniţiale superioare, descompunerea dimetil-eterului decurge printr-o reacţie monomolecula-

TABLOUL VI—7

Constanta de viteză a reacţiei $N_2O_5 \rightarrow$ *produşi pentru mai multe presiuni* [1]) $T = 45°C$

Presiunea gazului N_2O_5, în mm Hg	k minute^{-1}
278	0,027
281	0,027
	0,026
114	
	0,027
51,6	0,026
49,5	0,027
9,6	0,026
8,6	0,023
0,0264	0,020
0,0185	0,021

TABLOUL VI—8

Descompunerea dimetil-eterului. $T = 777{,}2$ °K

Presiunea iniţ., mm Hg	Conc. iniţ. mol $\cdot l^{-1}$	$t_{31\%}$ s.	$k_1 \cdot 10^4$ s^{-1}
28	0,00058	1980	1,88
58	0,00120	1500	2,48
91	0,00189	1140	3,26
150	0,00312	900	4,13
171	0,00355	824	4,61
241	0,00500	667	5,57
321	0,00667	625	5,94
394	0,00848	590	6,29
422	0,00870	508	7,31
509	0,01047	465	7,98
586	0,01217	484	7,65
636	0,01321	538	6,90
807	0,01661	559	6,64
894	0,01857	497	7,45

[1]) F. Daniels şi colab., *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1602 (1925).

[2]) J. Perrin, *Ann. Phys*, [9], **11**, 1 (1919) ; W. C. McC. Lewis, *J. Chem.Soc.*, **100**, 796 (1916) ; **111**, 457 (1917) ; **113**, 471 (1918).

[3]) C. N. Hinshelwood, P. J. Askey, *Proc. Roy. Soc.*, A **110**, 215 (1927).

ră. O comportare asemănătoare prezintă și alte reacții monomoleculare; ele diferă numai prin valoarea limită a presiunii sub care constanta cinetică proprie începe să scadă.

Fiind în dezacord cu datele experimentale, *teoria activării prin radiații* a trebuit să fie abandonată. Prin renunțarea la această teorie, urmează să se revină la ciocnirile intermoleculare ca sursă generatoare de molecule reactive și în reacțiile monomoleculare. Dar numărul de ciocniri binare Z_{AA} fiind proporțional cu pătratul concentrației moleculare n_{AA}^2, reacția ar trebui să fie bimoleculară, în contradicție cu ecuația cinetică. Pentru a extinde teoria activării prin ciocnire și la reacțiile monomoleculare, Lindemann [1]) și-a îndreptat atenția spre fenomenele de mișcare din interiorul moleculelor reactante. Numai grație acestora, moleculele pot ajunge la configurație nestabilă, capabile de descompunere ulterioară. Pentru ca o reacție monomoleculară să aibă loc, nu este suficient ca moleculele reactantului să-și însușească un surplus de energie prin ciocnire, ci trebuie să dispună și de timpul necesar pentru redistribuirea energiei între gradele interne de libertate și realizarea configurației favorabilă descompunerii. Dacă concentrația reactantului nu este prea redusă, moleculele astfel activate pot suferi noi ciocniri înainte de a-și desăvîrși această configurație, în urma cărora se pot dezactiva, pierzîndu-și surplusul de energie și capacitatea de descompunere. Se ajunge în felul acesta, la o stare cvasistaționară în care predomină moleculele normale și numai o fracțiune redusă din numărul inițial de molecule au șansa să ajungă la configurația de descompunere. Numărul de molecule care reacționează în unitatea de timp este proporțional cu numărul acestor molecule active, existente în starea cvasistaționară și prin aceasta cu concentrația reactantului din care acest număr reprezintă o fracțiune determinată. Reacția rezultată rămîne astfel monomoleculară.

La concentrații mici ale reactantului, intervalul de timp dintre ciocniri crește, devenind mult mai lung decît timpul necesar pentru realizarea configurațiilor favorabile descompunerii. Atunci, toate moleculele activate prin ciocnire au șanse să se descompună. Viteza de reacție devine astfel proporțională cu pătratul concentrației moleculare ca și numărul total de ciocniri Z_{AA} : reacția evoluează spre ordinul al doilea.

Pentru prezentarea cantitativă a acestor considerații, care formează conținutul *teoriei lui Lindemann*, să considerăm reacția monomoleculară :

$$A \rightarrow \text{Produși}$$

dintr-un gaz în care moleculele A se află la concentrația n_A. În considerațiile precedente sînt implicate trei procese elementare :

$$A + A \xrightarrow{k_2} A^* + A \qquad (I)$$

$$A^* + A \xrightarrow{k_4} A + A \qquad (II)$$

$$A^* \xrightarrow{k_3} \text{Produși} \qquad (III)$$

[1]) F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.*, 17, 599 (1922).

Primul proces, caracterizat prin constanta cinetică k_2, reprezintă activarea moleculelor prin ciocnire; procesul al doilea, de constantă cinetică k_4, este opus primului și se referă la dezactivarea moleculelor; ultimul proces, căruia îi revine constanta cinetică k_3, redă reacția de descompunere în produși. Viteza de reacție fiind proporțională cu concentrația n_A^* a moleculelor active $\overset{*}{A}$, rezultă ecuația cinetică:

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_3 n_A^*. \qquad \text{(VI, 3—1)}$$

Formarea moleculelor $\overset{*}{A}$ are loc cu viteza:

$$\frac{dn_A^*}{dt} = k_2 n_A^2 - k_4 n_A n_A^* - k_3 n_A^*. \qquad \text{(VI, 3—1 bis)}$$

Concentrația acestora fiind staționară, $\frac{dn_A^*}{dt} = 0$ și rezolvînd în raport cu n_A^* rezultă:

$$n_A^* = \frac{k_2 n_A^2}{k_3 + k_4 n_A}.$$

Introducînd acest rezultat în (VI, 3—1) se obține expresia vitezei de reacție în funcție de n_A:

$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{k_2 n_A^2}{1 + \frac{k_4}{k_3} n_A}. \qquad \text{(VI, 3—2)}$$

Cum însă:

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_1 n_A, \qquad \text{(VI, 3—3)}$$

k_1 fiind constanta cinetică experimentală, căreia acum îi revine semnificarea:

$$k_1 = \frac{k_2 n_A}{1 + \frac{k_4}{k_3} n_A}. \qquad \text{(VI, 3—4)}$$

Ea depinde de concentrația reactantului.

Ecuațiile (VI, 3—2) și (VI, 3—4) redau corect comportarea reacțiilor monomoleculare, oglindită în tabloul VI—8. În adevăr, la presiuni importante, unitatea poate fi neglijată față de termenul care conține concentrația n_A și ecuația (VI, 3—2) devine:

$$-\frac{dn_A}{dt} = \frac{k_2 k_3}{k_4} n_A. \qquad \text{(VI, 3—5)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este ecuația cinetică a unei reacții monomoleculare a cărei constantă de viteză k_1 are însă semnificarea complexă :

$$k_1 = \frac{k_2 k_3}{k_4}. \qquad \text{(VI, 3—6)}$$

La presiuni suficient de mici, produsul $\frac{k_4}{k_3} n_A$ poate deveni neglijabil față de unitate ; ecuația (VI, 3—2) ia atunci forma :

$$-\frac{\mathrm{d}\, n_A}{\mathrm{d}t} = k_2 n_A^2. \qquad \text{(VI, 3—7)}$$

Este ecuația cinetică a unei reacții bimoleculare.

Teoria lui Lindemann a fost dezvoltată de *Hinshelwood* [1]). Din tabloul VI—6 se vede că factorul preexponențial al reacțiilor monomoleculare este de $10^2 — 10^5$ ori mai mare decît cel calculat din numărul ciocnirilor binare, ceea ce face ca viteza acestor reacții să fie tot de atîtea ori mai mare decît cea așteptată. Pentru explicarea acestui fapt, Hinshelwood subliniază rolul important care revine complexității moleculelor reactante în procesul de activare. Fiind formate dintr-un număr apreciabil n de atomi, aceste molecule sînt caracterizate printr-un mare număr de vibrații interne : $(3n—5)$ vibrații în moleculele liniare și $(3n—6)$ în cele neliniare, la care corespunde un număr dublu de grade de libertate — de termeni pătratici — pe care se repartizează energia moleculară internă. Dacă presupunem că energia totală a unei molecule , repartizată pe $2s$ termeni pătratici, poate fi convertită în energie de activare, atunci probabilitatea ca o moleculă să conțină o energie mai mare decît E este dată de expresia [2]) :

$$\frac{\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}}{(s—1)!}\left[\left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1} + (s-1)\left(\frac{E}{RT}\right)^{s-2} + \ldots + 1\right].$$

În locul acesteia, vom utiliza formula aproximativă :

$$\frac{\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1}}{(s—1)!}. \qquad \text{(VI, 3—8)}$$

obținută reținînd numai primul termen din dezvoltare. În cazul reacțiilor monomoleculare, această expresie urmează să înlocuiască exponențiala din (VI, 1—7). Pentru factorul preexponențial A al unei reacții monomoleculare se obține atunci expresia :

$$A = \frac{4N}{10^3}\sigma_A^2\left(\frac{\pi RT}{M_A}\right)^{1/2}\frac{\left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1}}{(s—1)!} = \frac{\left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1}}{(s—1)!} A_{\text{cioc.}}\ \text{l. mol}^{-1}.\ \text{s}^{-1}, \qquad \text{(VI 3—9)}$$

---

[1]) C. N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, **A. 113**, 230 (1926) ; „The Kinetics of Chemical Change", Oxford, 1962, p. 78.

[2]) Vol. II, 1, ecuația (I, 8—20).

în care $A_{cioc.}$ este factorul care rezultă din numărul total de ciocniri binare. Factorul $\frac{\left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}$, care înmulțește acum factorul $A_{cioc.}$ poate lua valori considerabile dacă s crește. Spre exemplu, dacă $E = 50\,000$ cal, la $T = 1\,000$ °K și $2s = 10$, acest factor ia valoarea :

$$\frac{\left(\frac{50\,000}{2\,000}\right)^4}{4!} = 1{,}65 \cdot 10^4.$$

După numărul termenilor pătratici $2s$ pe care se repartizează energia moleculară, adică după complexitatea moleculelor, factorul preexponențial A dintr-o reacție monomoleculară poate deveni de o mie sau de zece mii de ori mai mare decît $A_{cioc.}$ rezultat din numărul total de ciocniri, așa cum reiese din tabloul VI—6.

Pentru un calcul exact al constantelor cinetice ale reacțiilor moleculare, energia de activare urmează să fie corectată observînd că acum constanta k_1 este proporțională cu $\frac{e^{-\frac{E}{RT}}\left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}$. Înlocuind energia E din ecuația lui Arrhenius (IV, 1—2), prin această expresie, logaritmînd și derivînd în raport cu T, rezultă :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E - (s-1)RT}{RT^2}. \qquad \text{(VI, 3—10)}$$

Energia de activare experimentală E_A obținută aplicînd direct ecuația lui Arrhenius satisface însă ecuația :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}.$$

Din compararea acestor din urmă ecuații rezultă :

$$E = E_A + (s-1)RT. \qquad \text{(VI, 3—11)}$$

Corecția care trebuie adusă energiei de activare E_A obținută experimental este relativ redusă, fără a fi însă neglijabilă. Astfel, în exemplul numeric considerat mai sus, această corecție se ridică la 8 000 cal $\cdot$ mol^{-1}.

Deoarece constanta de viteză scade cînd energia de activare crește, sporind numărul termenilor pătratici $2s$, creșterea corespunzătoare a energiei E poate compensa influența factorului $\frac{\left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}$. Valoarea teore-

tică maximă a constantei cinetice este astfel limitată. După complexitatea moleculelor reactantului, numărul termenilor pătratici se menține între limite rezonabile: 10—30.

În lumina teoriei lui Hinshelwood, să reluăm acum analiza unor rezultate care decurg din teoria lui Lindemann. Să revenim în acest scop la ecuația (VI, 3—4), pe care să o punem sub forma:

$$\frac{1}{k_1} = \frac{k_4}{k_2 k_3} + \frac{1}{k_2}\frac{1}{n_A}. \qquad \text{(VI, 3—12)}$$

Rezultă astfel că $\frac{1}{k_1}$ este o funcție liniară de $\frac{1}{n_A}$. Această cerință se

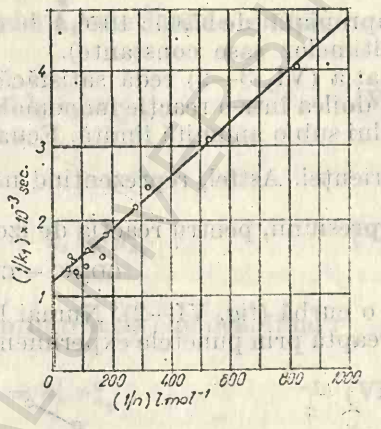


Fig. VI—1. — Valorile $\frac{1}{k_1}$ în funcție de $\frac{1}{n}$, obținute la descompunerea dimetil-eterului. $T = 777{,}2°K$.

oglindește în figura VI—1, întocmită cu ajutorul datelor din tabloul VI—8. Dreptei obținute îi revine ecuația [2]):

$$\frac{1}{k_1}(\text{sec}) = 1{,}18.10^3 + \frac{3{,}52}{n_A \text{ mol. } l^{-1}}, \qquad \text{(VI, 3—13)}$$

din care, ținînd seamă de (VI, 3—12), rezultă:

$$k_2 = 2{,}84 \cdot 10^{-1}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}; \quad \frac{k_4}{k_3} = 3{,}35 \cdot 10^2\ l \cdot mol^{-1}.$$

Reacția $A + \overset{*}{A} \rightarrow A + A$ nu implică energie de activare și constanta k_4 poate fi identificată deci cu factorul preexponențial (VI, 1—9), în care $T = 777{,}2\ °K$, iar $\sigma \sim 5$ Å. Efectuînd calculele rezultă:

$$k_4 = 4{,}00 \cdot 10^{11}\ \ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

---

[1]) E. A. Moelwyn-Hughes, op. cit., p. 1118.

Pentru k_3 se obține astfel valoarea :

$$k_3 = \frac{k_4}{3{,}35} = 1{,}19 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

Viața medie τ a unei molecule activate devine atunci :

$$\tau = \frac{1}{k_3} = 8{,}34 \cdot 10^{-10} \text{s}.$$

Ea este de circa 10 ori mai scurtă decît intervalul de timp care separă două ciocniri consecutive[1]). Introducînd valorile constantelor k_2, k_3, k_4 în ecuația (VI, 3—6) se obține :

$$k_1 = 8{,}45 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1},$$

valoare apropiată de $7{,}65 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} care rezultă din tabloul VI—8 (media ultimelor șase constante).

Ecuația (VI, 3—2) redă satisfăcător trecerea de la ordinul întîi la ordinul al doilea într-o reacție monomoleculară odată cu scăderea presiunii reactantului sub o anumită limită. Ecuația nu satisface însă toate exigențele experienței. Astfel, reprezentînd mărimea $\frac{1}{k_1}$ în funcție de valoarea inversă a presiunii, pentru reacția de izomerizare[2]) :

$$CD_3NC \rightarrow CD_3CN$$

se obține o curbă (fig. VI—2). Numai la valori mici ale presiunii poate fi trasă o dreaptă prin punctele experimentale. Încurbarea face ca intersecția

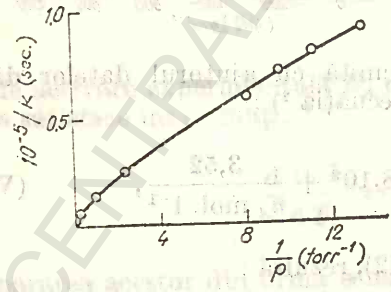


Fig. VI—2. — Izomerizarea CD_3NC : $\frac{1}{k_1}$ în funcție de $\frac{1}{p}$.

cu axa ordonatelor pentru $\frac{1}{p} = 0$, să depindă de presiunea de la care se face extrapolarea liniară a rezultatelor, atingîndu-se valoarea maximă pentru presiunile mici. Această comportare dovedește că raportul $\frac{k_1}{k_2}$ este independent de presiune ca și k_4, dar k_3 este o funcție de presiune. Dependența de presiune a constantei k_3 constituie partea slabă a teoriei lui Lindemann—Hinshelwood.

[1]) Vol. II, 1, ecuația (II, 2—37).
[2]) F. W. Schneider, B. S. Rabinovici, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2365 (1963).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În schemele (I), (II), (III) de mai înainte s-a presupus existența a numai două feluri de molecule: cu și fără energie suficientă pentru a participa la reacția monomoleculară. Nu s-a întrevăzut posibilitatea ca o moleculă având energia mult peste valoarea critică să reacționeze mai repede decît una care abia întrunește energia de activare necesară. Din figura VI—2 rezultă că la presiuni mici, constanta k_3 are valorile cele mai mari. O teorie mai exactă a reacțiilor monomoleculare urmează să deosebească între diferitele nivele de activare a reactantului și să atribuie constantei k_3 valori diferite, după reactivitatea moleculelor din fiecare nivel.

Pentru a deduce viteza de reacție .în ipoteza că constanta k_3 depinde de valoarea energiei să presupunem că există o stare activă A_a^i a reactantului A care are o șansă diferită de zero să fie transformată, prin ciocnire, în specia reactivă $\overset{*}{A}_i$. Viteza de formare a speciei $\overset{*}{A}_i$ este dată de ecuația :

$$\frac{dn^*_{A_i}}{dt} = k_c\, n_A\, n_{A_a^i}\,, \qquad \text{(VI, 3—14)}$$

iar viteza sa de dezactivare :

$$\frac{dn^*_{A_i}}{dt} = -\,k_c\, n_A\, n^*_{A_i}. \qquad \text{(VI, 3—15)}$$

Viteza cu care $\overset{*}{A}_i$ este îndepărtată prin reacția chimică, fiind :

$$\frac{dn^*_{A_i}}{dt} = k_3^i\, n^*_{A_i}. \qquad \text{(VI, 3—16)}$$

Concentrația staționară a speciei $\overset{*}{A}_i$ devine :

$$n^*_{A_i} = \frac{k_c\, n_A\, n_{A_a^i}}{k_c\, n_A + k_3^i}. \qquad \text{(VI, 3—17)}$$

Reacția totală poate fi exprimată prin ecuația :

$$-\frac{dn_A}{dt} = \sum_i k_3^i\, n^*_{A_i} = \sum_i \frac{k_c\, k_3^i\, n_A\, n_{A_a^i}}{k_c\, n_A + k_3^i}. \qquad \text{(VI, 3—18)}$$

Dacă viteza de reacție nu este prea mare, echilibrul termic este păstrat și concentrația $n^*_{A_a^i}$ poate fi evaluată din distribuția Maxwell-Boltzmann[1]) :

$$n^*_{A_a^i} = n_A \frac{g_i\, e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum_j g_j\, e^{-\frac{E_j}{RT}}}, \qquad \text{(VI, 3—19)}$$

[1]) Vol. II, 1, ecuația (V, 2—16).

în care E_i este energia moleculelor A_a^i, iar însumarea se extinde la toate valorile indicelui j. La presiuni mari, $k_3^i \ll k_c n_A$ și ecuația (VI, 3—18) devine:

$$-\frac{dn_A}{dt} = n_A \frac{\sum k_3^i g_i e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum g_j e^{-\frac{E_j}{RT}}}. \qquad \text{(VI, 3—20)}$$

La presiuni mici, $k_3^i \gg k_c n_A$ și din (VI, 3—18), rezultă:

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_c n_A^2 \frac{\sum g_i e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum g_j e^{-\frac{E_j}{RT}}}. \qquad \text{(VI, 3—21)}$$

Ordinul de reacție din (VI, 3—20) și (VI, 3—21) este același ca în (VI, 3—5) și (VI, 3—7).

Importantă este energia de activare, determinată *experimental*, la presiuni ridicate. Se obține:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k_i}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{\sum k_3^i g_i e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum g_j e^{-\frac{E_j}{RT}}} = \qquad \text{(VI, 3—22)}$$

$$= \frac{\sum k_3^i E_i g_i e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum k_3^i g_i e^{-\frac{E_i}{RT}}} - \frac{\sum E_j g_j e^{-\frac{E_j}{RT}}}{\sum g_j e^{-\frac{E_j}{RT}}} =$$

= Energia medie a moleculelor — Energia medie a tuturor moleculelor la care $E > E_i$

La aceeași concluzie se poate ajunge plecînd de la expresia [1]:

$$\frac{N(E > E_i)}{N} = \frac{1}{(s-1)!\,(RT)^s} \int_{E_i}^{\infty} e^{-\frac{E}{RT}} E^{s-1}\, dE, \qquad \text{(VI, 3—23)}$$

care reprezintă probabilitatea ca o moleculă, cu $2s$ grade de libertate, să aibă energia molară mai mare decît E_i. Aceasta fiind proporțională cu constanta de viteză k_1, rezultă:

$$k_1 = \frac{B}{(s-1)!\,(RT)^s} \int_{E_i}^{\infty} e^{-\frac{E}{RT}} E^{s-1}\, dE,$$

[1]) Vol. II, 1, ecuația (I, 8—17).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B fiind o constantă. Formînd expresia energiei de activare E_a, se poate scrie:

$$E_a = RT^2 \frac{\mathrm{d} \ln k_1}{\mathrm{d}T} = RT^2 \left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \ln \int_{E_i}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} E^{s-1} \mathrm{d}E - \frac{s}{T} \right] =$$

$$= \frac{\int_{Ei}^{\infty} E \, \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} E^{s-1} \mathrm{d}E}{\int_{E_i}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} E^{s-1} \mathrm{d}E} - s\,RT. \qquad \text{(VI, 3—24)}$$

Ca și în (VI, 3—22), primul termen reprezintă energia medie a moleculelor cu energie mai mare decît E_i, iar termenul al doilea energia medie a tuturor moleculelor.

Teoria lui Lindemann—Hinshelwood a fost urmată de teoria mai elaborată a lui Rice, Ramsperger [1] și Kassel [2] (R.R.K). În concepția lui Kassel, molecula este asimilată cu un sistem de oscilatori armonici în care energia poate trece de la un oscilator la altul, grație unor forțe slabe de cuplare. Într-un fel, gazul este privit ca un dublu ansamblu statistic [3]: moleculele schimbă între ele energie prin ciocniri, iar oscilatorii dintr-o moleculă schimbă între ei energie în intervalele de timp dintre ciocniri.

O moleculă se descompune cînd într-un anumit oscilator — oscilatorul critic—s-a adunat o cantitate minimă de energie E_0 mol^{-1}. Moleculele a căror energie depășește energia E_0 mol^{-1} sînt molecule active. Timpul de după ciocnire, necesar după Lindemann pentru a se produce descompunerea moleculei, reprezintă intervalul de timp în care interschimbările din interiorul moleculei transmit oscilatorului critic cel puțin energia E_0 mol^{-1}.

Pentru a deduce expresia constantei de viteză, să considerăm o moleculă formată din s oscilatori armonici. Probabilitatea ca un oscilator să aibă energia cuprinsă între ε_i și $\varepsilon_i + \mathrm{d}\varepsilon_i$ fiind:

$$\frac{1}{kT} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}},$$

probabilitatea pentru cei s oscilatori să aibă concomitent energii cuprinse respectiv între ε_1 și $\varepsilon_1 + \mathrm{d}\varepsilon_1$, ε_2 și $\varepsilon_2 + \mathrm{d}\varepsilon_2$, ... ε_s și $\varepsilon_s + \mathrm{d}\varepsilon_s$ se obține din produsul termenilor de forma precedentă:

$$\frac{1}{(kT)^s} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2+\ldots+\varepsilon_s}{kT}} \mathrm{d}\varepsilon_1 \, \mathrm{d}\varepsilon_2 \ldots \mathrm{d}\varepsilon_s = \frac{1}{(kT)^s} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \mathrm{d}\varepsilon_1 \, \mathrm{d}\varepsilon_2 \ldots \mathrm{d}\varepsilon_s, \qquad \text{(VI, 3—25)}$$

[1] O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *J.Amer. Chem.Soc.*, 49, 1617 (1927).
[2] L. S. Kassel, *J. Phys.Chem.*, 32, 225, 1065 (1928).
[3] Vol. II, 1, capitolul X.

unde $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots + \varepsilon_s$ este energia sistemului de oscilatori. Probabilitatea ca energia ε a unei molecule să depășească energia ε_0 într-un anumit oscilator este egală cu probabilitatea ca ceilalți $s-1$ oscilatori să aibă o energie mai mică decît $\varepsilon-\varepsilon_0$.

Distribuția fiind de echilibru, această probabilitate este:

$$\int_{\substack{s \\ \sum_2 \varepsilon_i < E-E_0}} d\varepsilon_2\, d\varepsilon_3 \ldots d\varepsilon_s \Bigg/ \int_{\substack{s \\ \sum_2 \varepsilon_i < E}} d\varepsilon_2\, d\varepsilon_3 \ldots d\varepsilon_s. \quad \text{(VI, 3—26)}$$

Din efectuarea integralelor rezultă [1]:

$$\left(\frac{E-E_0}{E}\right)^{s-1} \quad \text{(VI, 3—27)}$$

sau, raportîndu-ne la o moleculă:

$$\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^{s-1}.$$

Această probabilitate este proporțională cu k_3^i:

$$k_3^i = A\left(\frac{E-E_0}{E}\right)^{s-1}. \quad \text{(VI, 3—28)}$$

Pentru a obține constanta de viteză k, pentru o presiune oarecare urmează să se reia expresia (VI, 3—18) în care $n_{A_a^i}$ reprezintă fracțiunea din totalul moleculelor, cu energie molară mai mare decît E_i [2]:

$$n_{A_a^i} = \frac{1}{(1-s)!}\int_{E_i}^{\infty}\left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1} e^{-\frac{E}{RT}}\, d\left(\frac{E}{RT}\right).$$

Se obține astfel:

$$k = \frac{A}{(s-1)!}\int_{E_i}^{\infty} \frac{\left(\frac{E-E_0}{RT}\right)^{s-1} e^{-\frac{E}{RT}}\, d\left(\frac{E}{RT}\right)}{1+\frac{A}{k_c n_A}\left(\frac{E-E_0}{E}\right)^{s-1}}. \quad \text{(VI, 3—29)}$$

La presiuni mari termenul al doilea de la numitorul fracției de sub integrală tinde spre zero, k se egalează cu k_1, definit mai înainte. Înlocuind

[1] Apendice III.

[2] Vol. II, 1, ecuația (I, 8—17).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

notația k_1 prin k^∞ (corespunzător la o presiune foarte mare), integrala devine :

$$k^\infty = \frac{A}{(s-1)!}\int_{E_1}^{\infty}\left(\frac{E-E_0}{RT}\right)^{s-1} e^{-\frac{E}{RT}}\, d\left(\frac{E}{RT}\right). \quad \text{(VI, 3—30)}$$

Punînd $E - E_0 = x$, rezultă : $dE = dx$, $E = E_0 + x$.
Deci :

$$k^\infty = \frac{A\, e^{-\frac{E_0}{RT}}}{(s-1)!}\int_{E_1}^{\infty}\left(\frac{x}{RT}\right)^{s-1} e^{-\frac{x}{RT}}\, d\left(\frac{x}{RT}\right).$$

Cum $k = 0$ pentru $E < E_1$, limita inferioară a integralei se poate coborî la zero :

$$k^\infty = \frac{A\, e^{-\frac{E_0}{RT}}}{(s-1)!}\int_{0}^{\infty}\left(\frac{x}{RT}\right)^{s-1} e^{-\frac{x}{RT}}\, d\left(\frac{x}{RT}\right). \quad \text{(VI, 3—31)}$$

Integrala reprezintă funcția $\Gamma(s)$ a lui Euler [1]) a cărei valoare este $(s-1)!$
Regăsim astfel ecuația lui Arrhenius :

$$k_1 = A\, e^{-\frac{E_0}{RT}}.$$

În aproximația presiunilor mari, aplicată la efectuarea integralei (VI, 3—29) constanta A introdusă în (VI, 3—28) apare identică cu factorul preexponențial din această ecuație.

La presiuni mici, unitatea devine neglijabilă la numitorul expresiei din (VI, 3—29), rezultînd :

$$k = \frac{1}{(s-1)!}\, k_c\, n_A \int_{E_0}^{\infty}\left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1} e^{-\frac{E}{RT}}\, d\left(\frac{E}{RT}\right).$$

Integrînd repetat prin părți se obține [2]) :

$$k = \frac{e^{-\frac{E_0}{RT}}}{(s-1)!}\, k_c\, n_A \left[\left(\frac{E_0}{RT}\right)^{s-1} + (s-1)\left(\frac{E_0}{RT}\right)^{s-2} + \ldots + (s-1)!\right]$$

sau :

$$k = \frac{\left(\frac{E_0}{RT}\right)^{s-1} e^{-\frac{E_0}{RT}}}{(s-1)!}\, k_c\, n_A \left[1 + \frac{s-1}{\frac{E_0}{RT}} + \ldots + \frac{(s-1)!}{\left(\frac{E_0}{RT}\right)^{s-1}}\right]. \quad \text{(VI, 3—32)}$$

[1]) Vol. II, 1, Apendice III.
[2]) Vol. II, 1, ecuația (I, 8—20).

BCUJAI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă $\frac{E_0}{RT}$ are valori mari (cum este în general cazul) paranteza din (VI, 3—32) se poate reduce la unitate şi constantei k îi revine expresia:

$$k = k_c\, n_A \left(\frac{E_0}{RT}\right)^{s-1} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \qquad \text{(VI, 3—33)}$$

Logaritmînd şi formînd expresia energiei de activare E_a, se obţine:

$$E_a = RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = E_0 - (s-1)RT, \qquad \text{(VI, 3—34)}$$

rezultat identic cu (VI, 3—10) obţinut de Hinshelwood pentru activarea pe s grade de libertate. Pe cînd însă teoria lui Hinshelwood conduce la aceeaşi energie de activare pentru orice presiune, teoria R.R.K sugerează că energia de activare variază de la E_0, pentru presiuni mari, la valoarea mai mică dată de (VI, 3—34). Coborîrea energiei de activare cu presiunea arată că dependenţa constantei k de presiune diferă în cele două teorii, variaţia mai pronunţată avînd loc după teoria R.R.K [1]).

Slater [2]) a dezvoltat o teorie a reacţiilor monomoleculare diferită de teoria R. R. K. Molecula este reprezentată printr-un sistem dinamic de s coordonate interne independente $q_1, q_2, \ldots, q_s$ (alungiri ale distanţelor interatomice faţă de valorile de echilibru, unghiuri). Aceste coordonate pot fi exprimate prin combinaţii liniare ale coordonatelor normale [3]) $Q_1, Q_2, \ldots Q_s$, care efectuează vibraţii armonice, cu frecvenţele $\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_s$. Amplitudinile şi fazele coordonatelor normale sînt presupuse a fi determinate prin ultima ciocnire a moleculei şi a rămîne constante pînă la proxima ciocnire, dacă nu intervine descompunerea acesteia.

Se presupune că descompunerea are loc cînd molecula ajunge la una dintre configuraţiile interne critice, cum ar fi o distanţă interatomică de mare (sau mică) lungime critică sau două, ori mai multe distanţe interatomice a căror sumă atinge o mare valoare critică, cealaltă parte din configuraţie rămînînd nespecificată. În teoria generală se presupune că un set de configuraţii critice este complet specificat dacă coordonata q_1 atinge o valoare particulară importantă q, oricare ar fi valoarea coordonatelor $q_2, \ldots, q_s$. Probabilitatea de disociere este reprezentată prin frecvenţa, mediată pentru un interval lung de timp, cu care q_1 ajunge la valoarea q. Energia cinetică şi potenţială a moleculei sînt date de expresiile:

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} a_{11} \dot{q}_1^2 + a_{12} \dot{q}_1 \dot{q}_2 + \frac{1}{2} a_{22} \dot{q}_2^2 + \ldots + \frac{1}{2} a_{nn} \dot{q}_s^2 = \frac{1}{2} \sum_2^s a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (a_{ij} \equiv a_{ji}) \qquad \text{(VI, 3—35)}$$

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum \sum k_{ij} q_i q_j \quad (k_{ij} \equiv k_{ji}). \qquad \text{(VI, 3—36)}$$

---

[1]) Pentru o analiză amănunţită a influenţei presiunii asupra vitezei reacţiilor monomoleculare: S. W. Benson, „The Foundations of Chemical Kinetics", New York, Toronto, London, 1960, p. 228—242.

[2]) N. B. Slater, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **35**, 56 (1959); *Nature*, **159**, 264 (1947); *Proc. Roy. Soc.*, A. **194**, 112 (1948); „Theory of Unimolecular Reactions", New York, 1959, p. 86—95.

[3]) Vol. I, 2, § XXVIII. 2. p. 494.

Între ciocniri, coordonatele sînt funcții de timp. În particular, coordonata de reacție q_1 este de forma :

$$q_1 = \sum_1^s \alpha_{1i} \sqrt{\varepsilon_i} \cos 2\pi(\nu_i t + \psi_i), \qquad \text{(VI, 3—37)}$$

unde energia ε_i și faza ψ_i sînt fixate prin ciocnirea precedentă. Constantele α_{1i} sînt matrice de transformare ale coordonatei q_r în Q_i :

$$q_r = \sum_{i=1}^s \alpha_{ri} Q_i \ (r = 1, \ldots s). \qquad \text{(VI, 3—38)}$$

O moleculă este activată, capabilă să se descompună, dacă q_1 ajunge la valoarea critică q. Pentru frecvențe ν_i liniar-independente, suma din (VI, 3—37) ia toate valorile pînă la suma amplitudinilor $\sum_1^s |\alpha_{1i}| \sqrt{\varepsilon_i}$. Moleculele active sînt astfel cele ce posedă seturi de energii ale modurilor normale care satisfac relația :

$$\sum_1^s |\alpha_{1i}| \sqrt{\varepsilon_i} \geqslant q. \qquad \text{(VI, 3—39)}$$

Este însă util să se evalueze energia minimă, din energia totală :

$$\varepsilon = \sum_1^s \varepsilon_i, \qquad \text{(VI, 3—40)}$$

pentru care este satisfăcută relația (VI, 3—39). Fie $\varepsilon_{10}, \varepsilon_{20}, \ldots, \varepsilon_{s0}$ valorile energiei ε_i pentru care (VI, 3—40) este un minim, supus condiției $\sum |\alpha_{1i}| \sqrt{\varepsilon_i} = q$. Se obține fără dificultate, relația :

$$\varepsilon_{10} = \frac{q^2 \alpha_{1i}^2}{\alpha^4}, \qquad \text{(VI, 3—41)}$$

în care :

$$\alpha^2 = \sum_{i=1}^s \alpha_{1i}^2. \qquad \text{(VI, 3—42)}$$

Energia minimă $\sum \varepsilon_{i0}^2$ la care are loc descompunerea este :

$$\varepsilon_0 = \frac{q^2}{\alpha^2}. \qquad \text{(VI, 3—43)}$$

Acest rezultat se poate scrie sub o altă formă, introducînd parametrul adimensional μ_i :

$$\mu_i = \frac{|\alpha_{1i}|}{\alpha} = \frac{|\alpha_{1i}|}{|\sum \alpha_{1i}^2|^{1/2}}, \qquad \sum \mu_i^2 = 1. \qquad \text{(VI, 3—44)}$$

Energia ε_{i0} din (VI, 3—41) poate fi astfel scrisă sub forma :

$$\varepsilon_{i0} = \mu_i^2 \varepsilon_0. \qquad \text{(VI, 3—45)}$$

Constanta de viteză k (ε_1, ε_2, ..., ε_s) a reacției de descompunere a unei molecule, cu modurile de energie specificate, este dată de probabilitatea, pe unitate de timp, ca q_1 din

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(VI, 3—37) să atingă valoarea critică q. Să presupunem că q_1 ajunge la valoarea q de G ori pe secundă. Frecvența $\bar{G}(T)$ mediată pe fazele ψ_i, de distribuție întîmplătoare, este dată de expresia :

$$\bar{G}(T) = \int_0^1 \dots \int_0^1 G(T, \psi_1 \dots \psi_s)\, d\psi_1\, d\psi_2 \dots d\psi_s, \qquad \text{(VI, 3—46)}$$

fazele ψ_i variind între 0 și 1. Valoarea sa este proporțională cu intervalul de timp T în care s-a efectuat medierea ($0 \leqslant t \leqslant T$). Frecvența L definită prin relația :

$$L = \frac{1}{2}\,\frac{\bar{G}(T)}{T} \qquad \text{(VI, 3—47)}$$

este independentă de intervalul de timp T și este de preferat.

La presiuni mari, proporția de molecule cu energii cuprinse între ε_1 și $\varepsilon_1 + d\varepsilon_1$, ε_2 și $\varepsilon_2 + d\varepsilon_2$,... este dată de (VI, 3—25). Constanta de viteză k^∞ devine atunci :

$$k^\infty = \frac{1}{(k\,T)^s} \int \dots \int L\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\, d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_s. \qquad \text{(VI, 3—48)}$$

Frecvența L este dată de formula lui Kac [1]) sau de formula lui Stein [1]) :

$$L = \sum_{i=1}^{s} \nu_i \int \dots \int d\psi_1 \dots d\psi_{i-1}\, d\psi_{i+1} \dots d\psi_s, \qquad \text{(VI, 3—49)}$$

în care integrala se extinde la toate valorile fazei ψ_j ($j \neq i$) care satisfac condițiile $0 \leqslant \psi_j < 1$ și :

$$\nu_i^2 \Big(\sum_{j \neq i} a_j \cos 2\pi\, \psi_j - q\Big)^2 + \Big(\sum_{i \neq j} \nu_j a_j \sin 2\pi\, \psi_j\Big)^2 \leqslant \nu_i^2\, a_i^2.$$

Constanta a_j înlocuiește produsul $\alpha_{1j}\sqrt{\varepsilon_j}$ din (VI, 3—37). Formula lui Kac este încă mai complicată. Efectuînd integrala (VI, 3—48), se obține rezultatul [2]) :

$$k^\infty = \nu\, e^{-\frac{q^2}{\alpha^2 kT}} \qquad \text{(VI, 3—50)}$$

sau, ținînd seama de (VI, 3—43) :

$$k^\infty = \nu\, e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}},\quad k^\infty = \nu e^{-\frac{E_0}{RT}}. \qquad \text{(VI, 3—51)}$$

Se regăsește ecuația lui Arrhenius, în care factorul preexponențial este înlocuit prin frecvența medie ν :

$$\nu = \left(\frac{\sum \alpha_{1i}^2 \nu_i^2}{\sum \alpha_{1i}^2}\right)^{1/2}. \qquad \text{(VI, 3—52)}$$

Aceasta fiind cuprinsă între 10^{13} și 10^{14}, corespunde factorului preexponențial A, pentru un mare număr de reacții monomoleculare.

O altă mărime importantă este constanta de viteză $k_3(E)$ privitoare la descompunerea moleculelor care au, fiecare, energia totală ε. Aceasta este o medie pentru toate distribuțiile

---

[1]) N. B. Slater, op. cit., p. 74—76.

[2]) N. B. Slater, op. cit., p. 90—91.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

energiei interne ε. Admițînd o mică variație în ε, se obține:

$$k_3(E) = \int \dots \int L \, d\varepsilon_1 \, d\varepsilon_2 \dots d\varepsilon_s \Big/ \int \dots \int d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_s, \qquad \text{(VI, 3—53)}$$

ambele integrale extinzîndu-se la valorile pozitive ale energiilor ε_i, sub condiția:

$$E \leqslant \sum_i^n \varepsilon_i \leqslant E + dE.$$

Efectuînd integrarea [1]), se obține:

$$k_3(E) = \nu \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^{n-1} = \nu \left(\frac{E - E_0}{E}\right)^{n-1}, \; (E \geqslant E_0) \qquad \text{(VI, 3—54)}$$

$$k_3(E) = 0 \qquad (E < E_0)$$

Rezultatul este identic cu ecuația lui Kassel (VI, 3—28) în care constanta A este egală cu frecvența medie ν. Ecuația (VI, 3—54) nu se aplică la presiuni mici, pentru care teoria a fost anume dezvoltată [2]).

Slater a dedus de asemenea o expresie generală [3]) pentru constanta cinetică k:

$$k = \frac{\nu \, e^{-b}}{m!} \int_0^\infty \frac{x^m \, e^{-x}}{1 + x^m \vartheta^{-1}} \, dx, \qquad \text{(VI, 3—55)}$$

în care: $b = \dfrac{E_0}{RT}$, $x_i^2 = \dfrac{\varepsilon_i}{kT}$, $m = \dfrac{1}{2}(s-1)$, s fiind numărul modurilor de vibrație, $\vartheta = m! \dfrac{f\omega}{\nu} (4 \pi b^m) \prod_1^s \mu_i$, unde $\omega = 4\sigma^2 \left(\dfrac{kT}{m}\right)^{1/2} N n_A$. Cum $k_1 = \nu e^{-b}$, expresia precedentă poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{k}{k_1} = \frac{1}{m!} \int_0^\infty \frac{x^m \, e^{-x} \, dx}{1 + x^m \vartheta^{-1}} = I_m(\vartheta). \qquad \text{(VI, 3—56)}$$

Ecuațiile (VI, 3—55) și (VI, 3—56) conțin cazurile particulare sub care se pot prezenta reacțiile monomoleculare. Astfel, la presiuni ridicate, ϑ fiind proporțional cu ω, adică cu presiunea, $I_m(\vartheta) \to 1$, integrala ia valoarea $\Gamma(m)$ și regăsim constanta $k_1 = \nu e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$. La presiuni mici, ω și ϑ

---

[1]) N. B. Slater, op.cit., p. 92—94.

[2]) N. B. Slater, op.cit., p. 136.

[3]) N. B. Slater, op.cit., p. 147.

Observație: Pentru a deosebi constanta cinetică k de constanta lui Boltzmann, aceasta din urmă s-a însemnat cu k.

BCU IAȘI - CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

tind la zero, iar $I_m(\vartheta)$ devine :

$$I_m(\vartheta) \sim \frac{\vartheta}{m!} = \frac{\omega}{\nu} (4\pi b^m) \prod_1^s \mu_i,$$

$$\frac{k}{n_A} \sim k_1(4\pi b)\frac{1}{2}(n-1)$$

care caracterizează o reacţie de ordinul al doilea.

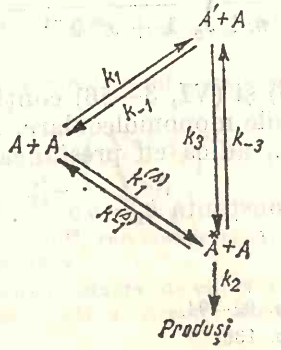
Pentru verificarea experimentală a teoriei RRK redăm în tabloul VI—9 cîteva rezultate dintr-un studiu amplu şi deosebit de îngrijit efectuat de Schneider şi Rabinovitch [1]) asupra izomerizării izocianurii de metil :

$$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$$

Scăderea constantei de viteză a fost urmărită la 190, 4° ; 230, 4° şi 259,8°C. În tablou sînt redate rezultate obţinute la această din urmă temperatură. Începînd de la presiunea de 3 600 mm Hg, raportul $\frac{k}{k^\infty}$ devine egal cu unitatea : la presiuni superioare acestei valori, reacţia este monomoleculară. Prin extrapolarea valorilor experimentale se obţine $k^\infty = 92{,}5 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$. Pentru parametrul lui Kassel s, se obţine, la temperatura de lucru $s \sim 3{,}1$.

Experienţa a arătat că energia de activare prezintă o uşoară scădere cu presiunea : de la 38,351 kcal · mol^{-1} (la 6 075 mm) la 36, 273 kcal · mol^{-1} (la 0,1 mm). Scăderea este redusă : abia 2 kcal. Factorul preexponenţial scade mai repede : de la $10^{13{,}61}$ la $10^{10{,}46}$ în acelaşi interval de presiune.

O comparaţie între teoria RRK şi teoria lui Slater a fost efectuată de Gill şi Laidler [2]), comparînd vitezele de activare experimentale, obţinute pentru reacţiile monomoleculare de descompunere a ozonului O_3, oxidului azotos N_2O, apei oxigenate H_2O_2, pentoxidului de azot N_2O_5, etanului C_2H_6 (în 2 CH_3), ciclopropanului $(CH_2)_3$, şi clorurii de etil C_2H_5Cl, cu vitezele de activare calculate după cele două teorii. Rezultatele obţinute sînt raportate la mecanismul de mai jos care reprezintă o extensiune a schemei lui Lindemann. Constantele de viteză care conţin indicii s sînt implicate de teoria lui Slater. În tabloul VI—10 sînt rezumate rezultatele obţinute. Parametrii s, s', s^* reprezintă numărul oscilatorilor armonici



[1]) F. W. Schneider, B. S. Rabinovitch, *J.Am. Chem. Soc.*, **84**, 4215 (1962).
[2]) E. K. Gill, K. J., Laidler, *Proc. Roy. Soc.*, A. **250**, 121 (1959).

implicați în procesele indicate în mecanism. Datele din tablou arată că teoria RRK concordă mai frecvent cu experiența decît teoria lui Slater.

TABLOUL VI—9

Constantele cinetice în funcție de presiune pentru izomerizarea izocianurii de metil

$T = 250{,}°4$ C

p, mm	$k \cdot 10^5 s^{-1}$	$\frac{k}{k^\infty}$	p, mm	$k \cdot 10^5 s^{-1}$	$\frac{k}{k^\infty}$
0,0255	0,145	0,00157	607	79,7	0,861
0,0933	0,530	0,00573	775	86	0,930
2,11	6,54	0,0707	1 050	81,6	0,882
5,08	12,0	0,190	1 757	86,6	0,936
10,1	18,8	0,203	3 610	90,6	0,979
18,1	25,8	0,279	3 850	90,5	0,978
40,8	37,9	0,410	5 880	90,8	0,988
79,5	48,4	0,523	9 880	92,0	0,994
100	53,7	0,580	10 250	91,7	0,991
191	69,8	0,754	10 520	93,0	1,005
486	80,0	0,865		92,5	1,000

TABLOUL VI — 10

Vitezele de activare ale unor reacții monomoleculare

Molecula	s	s'	s^*	Rezultatele sînt redate de teoriile :
O_3	3	—	3	Slater
N_2O	4	2	2	RRK
N_2O_2	6	6	4	RRK
N_2O_5	15	7	15	RRK sau Slater
C_2H_6	18	8— 9	18	RRK
C_2H_5Cl	18	13—14	18	RRK sau Slater
C_3H_6 (ciclo)	21	12—13	13	RRK sau Slater

4. INFLUENȚA PERTURBĂRII DISTRIBUȚIEI VITEZELOR DUPĂ MAXWELL, ASUPRA CINETICII REACȚIILOR ÎN GAZE

Teoriile molecular-cinetice ale reacțiilor chimice în gaze, prezentate mai sus, se bazează pe ecuații deduse din distribuția de echilibru a vitezelor și energiei reactanților [1]). Procedînd astfel, s-a admis (tacit) că reacția chimică nu deranjează simțitor distribuția maxwelliană de echilibru, care urmează să se mențină în decursul reacției. Ipoteza echilibrului este justificată pentru reacții bimoleculare încete, care au energii de activare mari și factori sterici mici, în care majoritatea moleculelor reactanților rămîn inactive iar ciocnirile intermoleculare, ineficiente. În general, însă, în sistemele

[1]) Vol. II, 1, § I. 8, § II.2.

care reacţionează chimic, distribuţia de echilibru nu se poate menţine. În aplicaţiile uzuale, eroarea comisă admiţînd distribuţia de echilibru între moleculele reactanţilor este mică, dar determinarea sa are importanţă principială. Se pune întrebarea, cît de repede trebuie să se petreacă o reacţie pentru a se introduce o eroare măsurabilă prin aplicarea legii distribuţiei vitezelor după Maxwell. Cum viteza de reacţie este determinată de raportul $\frac{E}{RT}$, în care E este energia de activare, ce valoare poate avea acest raport înainte de a-şi pierde valabilitatea formulată bazată pe distribuţia de echilibru?

Prigogine şi Xhrouet [1]) au abordat aceste probleme, extinzînd metoda de calcul aplicată de Enskog şi Chapman la studiul fenomenelor de transport în gaze. Se consideră o reacţie de forma:

$$A + A \rightarrow B + C$$

şi se presupune că moleculele posedă numai energie cinetică de translaţie. Influenţa produşilor şi a căldurii de reacţie este neglijată. Funcţia de distribuţie a lui Boltzmann f este reprezentată prin suma:

$$f = f^{(0)} + f^{(1)}, \qquad \text{(VI, 4—1)}$$

în care $f^{(0)}$ este funcţia de distribuţie maxwelliană (de echilibru) şi $f^{(1)}$ contribuţia ciocnirilor neelastice, datorată reacţiei chimice. Aceasta din urmă poate fi scrisă sub forma:

$$f^{(1)} = f^0\Phi,$$

cînd, ecuaţia (VI, 4—1) devine:

$$f = f^0(1 + \Phi). \qquad \text{(VI, 4—2)}$$

Pentru perturbaţia Φ se întrebuinţează o dezvoltare în polinoame Sonine [2]). Calculînd viteza de reacţie pentru substituţia (VI, 4—1) se obţine rezultatul:

$$v = v^{(0)}\left(1 - \frac{9}{256}\frac{kT}{\overset{*}{\varepsilon}}\right) \sim v^{(0)}\left(1 - \frac{1}{25}\frac{kT}{\overset{*}{\varepsilon}}\right), \qquad \text{(VI, 4—3)}$$

în care $v^{(0)}$ reprezintă viteza de reacţie pentru distribuţia maxwelliană, iar $\overset{*}{\varepsilon}$ energia de activare moleculară. Într-o aproximaţie mai bună se obţine relaţia:

$$v = v^{(0)}\left\{1 - \frac{1}{32}\,e^{-\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT}}\left(\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT}\right)^3\left[\left(\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT}\right)^2 - 5\left(\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT}\right) + \frac{17}{2}\right]\right\}. \qquad \text{(VI, 4—4)}$$

[1]) I. Prigogine, E. Xhrouet, *Physica*, **15**, 913 (1949).
[2]) Vol. II, 1, § IV.14.

În ambele rezultate, perturbarea distribuției maxwelliene este însoțită de micșorarea vitezei de reacție, într-o măsură care depinde de energia de activare $\overset{*}{\varepsilon}$. În condiții obișnuite $\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT} = 5$ și eroarea comisă, în aproximația (VI, 4—3), utilizînd $v^{(0)}$ în loc de v, se reduce la 1 %. Pentru $\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT} = 5$, se obține, din ecuația (VI, 4—4):

$$v = 0{,}77\, v^{(0)}. \qquad \text{(VI, 4—5)}$$

Descreșterea vitezei de reacție v se ridică acum la circa 20 %.

Luînd în considerare și căldura de reacție, Prigogine și Mahieu [1]) au dedus ecuația:

$$v = v^{(0)}\left[1 + x_{A_0}\, x_B\left(\frac{151}{128}\,\frac{r}{\overset{*}{\varepsilon}} + \frac{3}{512}\,\frac{r}{\overset{*}{\varepsilon} kT}\right)\right], \qquad \text{(VI, 4—6)}$$

pentru o reacție de excitație de forma:

$$A_0 + B \rightarrow A_1 + B$$

Energia moleculară a fost din nou redusă la energia de translație. În ecuația (VI, 4—6), valabilă pentru momentul inițial, r reprezintă căldura de reacție, iar x_{A_0}, x_B fracțiile molare ale reactanților. Termenul al doilea din paranteză fiind foarte mic, poate fi neglijat, cînd expresia precedentă devine:

$$v = v^{(0)}\left(1 + 1{,}2\, x_{A_0}\, x_B \frac{r}{\overset{*}{\varepsilon}}\right). \qquad \text{(VI, 4—7)}$$

Într-o reacție exotermă ($r > 0$), perturbarea distribuției de echilibru mărește viteza de reacție, proporțional cu raportul $\frac{r}{\overset{*}{\varepsilon}}$. Într-o reacție endotermă, dimpotrivă, viteza de reacție se micșorează, diminuția maximă avînd loc cînd $\frac{r}{\overset{*}{\varepsilon}} \sim 1$. Valoarea sa:

$$1 - 1{,}2\, x_{A_0}\, x_B \qquad \text{(VI, 4—8)}$$

nu depășește 20 — 30 %. În cazul reacțiilor exoterme, nu există limită superioară de variație.

De notat și prezența produsului $x_{A_0}\, x_B$ în expresia vitezei v: perturbarea distribuției maxwelliene provoacă acum creșterea ordinului de reacție. Totodată, adăugînd un exces dintr-un gaz străin, produsul $x_{A_0}\, x_B$ tinde spre zero și efectul perturbării distribuției de echilibru se anulează.

Din ecuațiile (VI, 4—6) și (VI, 4—7) rezultă că cele mai mari devieri de la distribuția de echilibru sînt de așteptat la reacțiile dintre radicalii

[1]) I. Prigogine, M. Mahieu, *Physica*, **16**, 53 (1950).

liberi, deoarece energiile de activare ale unor asemenea reacţii sînt foarte mici sau nule. Condus de această idee, Mahan [1]) a calculat devierea constantelor de viteză datorată perturbării distribuţiei de echilibru, într-o reacţie dintre radicali liberi. Urmînd metoda de calcul aplicată de Prigogine şi colaboratori, Mahan a dedus următoarea expresie pentru constanta de viteză :

$$k \sim k_0\left[1 - \frac{31{,}5}{d^2}\left(\frac{a}{kT}\right)^{1/3} X_R^2\right], \qquad \text{(VI, 4—9)}$$

în care k_0 este constanta cinetică pentru distribuţia de echilibru a vitezelor, d diametrul de ciocnire, X_R fracţia molară a radicalilor, iar constanta a rezultă din expresia potenţialului de interacţie moleculară :

$$V = -\frac{a}{r^n}, \quad (n > 2).$$

Pentru valorile : $d = 4 \cdot 10^{-8}$ cm, $a = 3 \cdot 10^{-60}$ ergi $\cdot$ cm^6, $T = 300°$K factorul pătratului X_R^2 este egal cu 11,5. Corecţiile devin importante cînd X_R se apropie de 0,1. În reacţiile fotochimice în care $X_R < 0{,}01$, aceste corecţii sînt neglijabile. Ele ajung însă la valori importante în flacări şi detonaţii, unde $X_R > 0{,}1$.

O versiune simplificată a calculelor lui Prigogine şi Xhrouet, bazată pe procedeul dezvoltat de Chapman şi aplicat la evaluarea coeficienţilor de transport, a propus Present [2]). Atribuind moleculeler simetrie sferică şi simplă mişcare translaţională precum şi o secţiune eficace de reacţie mai realistă, se deduce expresia :

$$v = v^{(0)}(1 - \eta), \qquad \text{(VI, 4—10)}$$

în care $v^{(0)}$ reprezintă viteza de reacţie pentru distribuţia maxwelliană a vitezelor, iar mărimea η este dată de relaţia :

$$\eta = \frac{1}{32} e^{-\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT}}\left[\left(\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT}\right)^4 - 2\left(\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT}\right)^3 + \frac{1}{2}\left(\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT}\right)^2 + \left(\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT}\right) + \frac{1}{16}\right]. \qquad \text{(VI,4—11)}$$

Pentru valorile uzuale ale raportului $\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT}$, corecţia este mică. Presupunînd $\frac{\overset{*}{\varepsilon}}{kT} = 5$ (pentru care $\eta = 0{,}083$), viteza de reacţie este numai cu 8 % mai mică decît cea dedusă din distribuţia de echilibru, eroare care rămîne

[1]) B. H. Mahan, *J. Chem. Phys.*, **32**, 362 (1960).
[2]) R. D. Present, *J. Chem. Phys.*, **31**, 747 (1959).

BCU IAŞI / CENTRU UNIVERSITAR / LIBRARY

în cadrul incertitudinilor ce afectează diametrele de ciocnire și factorii sterici.

În cadrul încercării de a obține o ecuație pentru viteza reacțiilor bimoleculare plecînd de la ecuația de schimb [1]), Ross și colaboratorii [2]) au evaluat deviația relativă a constantelor de viteză, datorată abaterii de la distribuția de echilibru. Pentru o reacție de forma :

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

constanta cinetică a reacției directe k_f poate fi scrisă sub forma :

$$k_f = k_f^{(0)} + k_f^{(1)}, \qquad \text{(VI, 4—12)}$$

unde $k_f^{(0)}$ este constanta care corespunde distribuției maxwelliene, iar $k_f^{(1)}$ este deviația constantei de la această distribuție. Raportul $-\frac{k_f^{(1)}}{k_f^{(0)}} 10^2$ poate fi privit ca valoare a deviației relative corespunzătoare. În figura VI—3, redăm cîteva din rezultatele obținute de Pyun și Ross[3]), care inve-

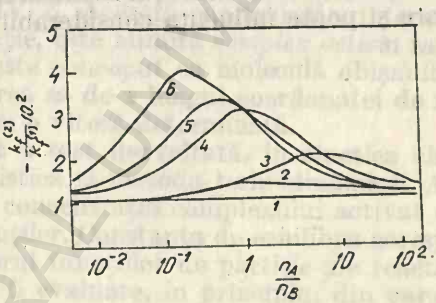


Fig. VI — 3. — Deviația relativă a constantelor de viteză.

derează influența raportului dintre diametrele reactanților, d_A și d_B, asupra deviației relative a constantelor de viteză, în funcție de raportul concentrațiilor $\frac{n_A}{n_B}$. Pentru primele trei curbe : $n_C, n_D = 0$, $m_A = m_B = m_C = m_D$, $d_C = d_D$, $E = 5$ kcal $\cdot$ mol^{-1}. Curba (*1*) corespunde condiției $d_A = d_B$; pentru curba (*2*), $d_A = d_B = \frac{1}{3}$, iar pentru (*3*), $m_A = m_B$, $E = 5$kcal $\cdot$ mol^{-1}. Pentru celelalte trei curbe, s-au neglijat complet produșii de reacție, $m_A = m_B$ și $E = 5$ kcal $\cdot$ mol^{-1}. Curba (*4*) corespunde cazului $d_A = d_B$; pentru curba (*5*), $d_A = d_B = 2$, iar pentru curba (*6*), $\frac{d_A}{d_B} = 4$. Moleculele au fost asimilate cu sfere rigide, a căror secțiune diferențială

---

[1]) Vol. II, 1, paragraful IV.5.

[2]) J. Ross, P. Mazur, *J. Chem. Phys.*, **35**, 19 (1960).

[3]) C. W. Pyun, J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2572 (1964),

BCU ROMÂNĂ CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

de reacție σ_{AB} satisface condițiile:

$$\sigma_{AB} = 0 \quad \text{cînd} \quad \varepsilon < \overset{*}{\varepsilon},$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{4} d_{AB}^2 \left(1 - \frac{\overset{*}{\varepsilon}}{\varepsilon}\right),$$

$$\text{cînd} \quad \varepsilon \geqslant \overset{*}{\varepsilon}$$

d_{AB} fiind diametrul molcular, mediu ε energia cinetică relativă a unei molecule, iar $\overset{*}{\varepsilon}$ energia sa de activare. Deviația relativă depinde sensibil de prezența produșilor de reacție și de raportul diametrelor moleculare.

În metodele aplicate mai sus la rezolvarea ecuației lui Boltzmann pentru reacții chimice s-a utilizat dezvoltarea în polinoame Sonine. Takayanagi [1]) a arătat însă că soluțiile astfel determinate sînt divergente. Pentru a evita acest procedeu, limitează discuția la reacții în care un component are masă mică și este prezent în concentrație mică, comparativ cu celălalt reactant. Distribuția momentelor acestuia suferă o puternică perturbare și poate influența considerabil viteza de reacție.

[1]) K. Takayanagi, *Progr. Theoret. Phys. (Kioto)*, 6, 486 (1951).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VII

TEORIA COMPLEXULUI ACTIVAT (A STĂRII DE TRANZIȚIE)

Teoria reacțiilor chimice prin ciocniri intermoleculare prezentată în capitolul precedent, nu ține seama de particularitățile moleculelor reactanților, între care au loc ciocnirile; tuturor li se atribuie aceeași formă sferică. Ele diferă între ele numai prin diametrul molecular și prin energia pe care o transportă. Cele ce întrunesc în momentul ciocnirii o energie minimă, numită energie de activare, pot intra în reacție: sînt moleculele active.

Teoria stării de tranziție își concentrează atenția asupra configurației reactanților tocmai în momentul cînd ea trece în produșii de reacție. Starea acestei configurații este reprezentată prin punctul de cea mai înaltă energie de pe calea cea mai favorabilă reacției chimice, rezultată din suprafața de energie potențială definită în § IV. 3. Această configurație, intermediară între reactanți și produși de reacție, este numită *complex activat* sau *stare de tranziție*. Complexul activat este conceput ca moleculă obișnuită care are însă proprietatea că deplasarea sa de-a lungul coordonatei de reacție duce la transformarea chimică, cu o viteză determinată.

Teoria complexului activat a fost dezvoltată, în cinetica chimică, prin două metode: metoda statistică și metoda termodinamică. Ambele metode pornesc de la ipoteza că concentrația complexului activat este în echilibru cu concentrațiile reactanților. Constanta de echilibru corespunzătoare poate fi calculată cu ajutorul funcțiilor de partiție ale reactanților și complexului activat, care pot fi evaluate, în principiu, din parametrii moleculari [1]); energia de activare poate fi dedusă cunoscînd suprafețele de energie potențială. Metoda complexului activat deschide astfel perspectiva determinării vitezelor de reacție și constantelor cinetice numai din date moleculare, prin calcule pur teoretice. De aceea, teoria complexului activat este frecvent numită *teoria absolută a vitezelor de reacție*. Cel mai mare obstacol în calea realizării acestei perspective îl formează dificultatea de a construi suprafețe de energie potențială suficient de precise.

În cele ce urmează vom prezenta mai întîi cele două metode de tratare a teoriei — statistică și termodinamică — și vom aplica apoi concluziile obținute la analiza celor trei grupe de reacții elementare: mono-, bi- și trimoleculare.

1. FORMULAREA STATISTICĂ A TEORIEI COMPLEXULUI ACTIVAT

Prima încercare de a introduce tratarea statistică în cinetica chimică este datorată lui Marcelin [2]) care admite că viteza de reacție este dată de viteza cu care moleculele reactanților traversează o „suprafață critică din

[1]) Vol. II, 1, Secțiunea a II-a, capitolul VII.
[2]) A. Marcelin, *Ann.phys.*, 3, 158 (1915).

spaţiul fazelor". De asemenea, după Rodebush [1]) şi în deosebi după Rice şi Gershinowitz [2]) pentru ca o reacţie să aibă loc, sistemul trebuie să se afle într-o „fracţiune determinată din spaţiul fazelor". Dar în nici una din aceste încercări nu s-a utilizat suprafaţa de energie potenţială care defineşte precis natura complexului activat şi prin aceasta regiunea critică din spaţiul fazelor. De aceea nu au putut fi calculate viteze absolute de reacţie. Prima încercare reuşită în această direcţie a făcut-o Pelzer şi Wigner [3]), pentru evaluarea vitezei de interconversie orto-para a hidrogenului. Au fost întreprinse şi alte încercări pentru evaluarea statistică a vitezelor de reacţie dar fără mari succese [4]). Numai după ce Eyring [5]) a arătat că complexul activat este *intermediarul critic* în oricare proces cinetic, metoda statistică a putut fi încununată de succes.

Pentru tratarea statistică a vitezelor de reacţie să considerăm reacţia generală :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \overset{*}{M} \rightarrow \text{Produşi}$$

în care complexul activat $\overset{*}{M}$ este în echilibru cu reactanţii A_1, A_2... Acesta se descompune cu o viteză determinată, dînd naştere produşilor de reacţii. Starea complexului activat poate fi localizată la vîrful barierei de energie potenţială, într-o cutie de potenţial de lungimea δ ; fig. VII—1. Lungimea δ nu are importanţă deoarece se reduce în ecuaţia finală. Viteza

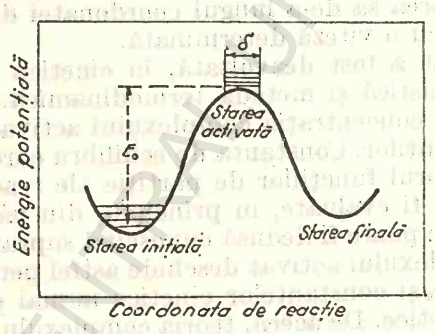


Fig. VII — 1. — Cutia de potenţial în care se află complexul activat.

de reacţie v este dată de numărul complecşilor activaţi din unitatea de volum care trec bariera de energie potenţială în unitatea de timp. Dacă τ este viaţa medie iar $\overset{*}{c}$ concentraţia complexului activat, acest număr este dat de raportul $\frac{\overset{*}{c}}{\tau}$ deoarece numai fracţiunea $\frac{1}{\tau}$ din totalul complecşilor

---

[1]) W. H. Rodebush, *J.Am.Chem.Soc.*, **45**, 606 (1923) : *J. Chem. Phys.*, **1**, 440 (1933); **3**, 242 (1935) ; **4**, 744 (1936).

[2]) O. K. Rice, H. Gershinowitz, *J. Chem. Phys.*, **2**, 853 (1934) ; **3**, 479 (1935).

[3]) M. Pelzer, E. Wigner, *Z. phys. Chem.*, **B. 15**, 445 (1932).

[4]) R. C. Tolman, „Statistical Mechanics", New York, 1927, p. 259.
V. K. La Mer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 289 (1933) ; V. K. La Mer, M. L. Miller, *J. Am, Chem. Soc.*, **57**, 2674 (1935).

[5]) H. Eyring, *J.Chem.Phys.*, **3**, 107 (1935) ; *Chem. Rev.*, **17**, 65 (1935) ; *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 41 (1936).

$\overset{*}{c}$ poate traversa bariera în unitatea de timp. Putem deci scrie :

$$v = \frac{\overset{*}{c}}{\tau} \cdot \qquad \text{(VII, 1—1)}$$

Viaţa medie τ este egală cu lungimea vîrfului barierei δ, împărţită prin viteza medie $\bar{u}$ cu care o traversează complecşii :

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{u}} \cdot \qquad \text{(VII, 1—2)}$$

Viteza medie $\bar{u}$ este, prin definiţie, dată de expresia :

$$\bar{u} = \frac{1}{N}\int_0^\infty u \, dN_u,$$

dN_u fiind, din numărul total de molecule N, numărul moleculelor cu viteze cuprinse între u şi $u+du$. Dacă se admite şi în acest caz valabilitatea legii lui Maxwell privind distribuţia vitezelor între moleculele gazului, numărului dN_u îi revine expresia [1]) :

$$dN_u = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du,$$

iar viteza medie $\bar{u}$ devine :

$$\bar{u} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^\infty u \, e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du.$$

Efectuînd integrala, se obţine expresia vitezei medii :

$$\bar{u} = \left(\frac{kT}{2\pi \overset{*}{m}}\right)^{1/2}, \qquad \text{(VII, 1—3)}$$

unde $\overset{*}{m}$ reprezintă masa moleculară a complexului activat. Din ecuaţiile (VII, 1—1), (VII, 1—2), (VII, 1—3) şi ţinînd seamă de ecuaţia fundamentală din cinetica chimică (I, 1—20), rezultă :

$$v = k\, c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = \overset{*}{c}\left(\frac{kT}{2\pi \overset{*}{m}}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta},$$

[1]) Vol. II, 1, ec. (I, 6—3), (I, 6—10), (I, 6—11) şi (I,6—20).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

c_1, c_2,... fiind concentraţiile reactanţilor A_1, A_2 ..., iar ν_1, ν_2 ... coeficienţii stoechiometrci corespunzători. Pentru constanta cinetică se obţine astfel, expresia :

$$k = \frac{\overset{*}{c}}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots} \left(\frac{kT}{2\pi \overset{*}{m}} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} . \qquad \text{(VII, 1—4)}$$

Dar, aşa cum s-a menţionat mai sus, reactanţii sînt în echilibru cu complexul activat. Prin urmare :

$$\frac{\overset{*}{c}}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots} = K_c, \qquad \text{(VII,1—5)}$$

unde K_c reprezintă constanta de echilibru. Metoda de exprimare a constantei de echilibru pe care o vom aplica aici constă în înlocuirea concentraţiilor prin funcţiile de partiţie. Dacă F_1, F_2,... F_M^*, sînt funcţiile de partiţie complete [1]), pe unitatea de volum, ale reactanţilor şi complexului activat, constanta de echilibru devine [2]) :

$$K_c = \frac{F_M^*}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \qquad \text{(VII,1—6)}$$

unde E_0 este diferenţa dintre energia de zero, pe mol, a complexului activat şi a reactanţilor. Din (VII, 1 — 4), (VII, 1 — 5) şi (VII, 1 — 6) rezultă :

$$k = \frac{F_M^*}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \dots} \left(\frac{kT}{2\pi \overset{*}{m}} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \qquad \text{(VII, 1—7)}$$

În locul funcţiei de partiţie F_M^* se poate introduce o funcţie $\overset{*}{F}$ care nu conţine contribuţia de translaţie $F_{trans.}$ pentru un grad de libertate în direcţia coordonatei de reacţie, adică $F_M^* = \overset{*}{F} F_{trans.}^{(1)}$. Cum [3]) :

$$F_{trans.}^{(1)} = \left(\frac{2\pi \overset{*}{m} kT}{h^2} \right)^{1/2} \delta,$$

ecuaţia precedentă ia forma :

$$k = \frac{kT}{h} \frac{\overset{*}{F}}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \qquad \text{(VII, 1—8)}$$

---

[1]) Vol. II, 1, capitolul VII.
[2]) Deducerea ecuaţiei : Apendice IV.
[3]) Vol. II, 1, ecuaţia (VII, 2—8).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De observat că raportul $\frac{kT}{h}$ este același pentru oricare reacție și oricare reactanți. Este deci o constantă universală și are dimensiunile unei frecvențe; este frecvența cu care complexul activat traversează bariera de energie potențială. La 300°K, valoarea sa este $6 \cdot 10^{12}$ s^{-1}.

Pentru a ține seamă de faptul că nu toți complecșii activați traversează bariera, pentru a da produși de reacție, se introduce în expresia precedentă un *coeficient de transmisie* χ, operație în urma căreia expresia devine :

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{\overset{*}{F}}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \ldots} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \qquad \text{(VII, 1—9)}$$

Pentru numeroase reacții, $\chi \sim 1$; pentru alte reacții însă $\chi < 1$.

Comparînd acest rezultat cu ecuația lui Arrhenius (IV, 1—2) rezultă, pentru reacția chimică generală formulată mai sus :

$$A = \chi \frac{kT}{h} \frac{\overset{*}{F}}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \ldots} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \qquad \text{(VII, 1—10)}$$

sau :

$$A = \frac{N}{1000} \chi \frac{kT}{h} \frac{\overset{*}{F}}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \ldots} \text{ l. mol}^{-1}. \text{ s}^{-1} \qquad \text{(VII, 1—11)}$$

Factorul preexponențial A poate fi calculat, în principiu, din această ecuație, dacă sînt accesibile funcțiile de partiție. Fiind funcții de partiție complete, fiecare poate fi exprimată prin produse de forma :

$$F = F_{\text{trans.}} F_{\text{rot.}} F_{\text{vib.}} F_{\text{elec.}} F_{\text{nucl.}},$$

dintre funcțiile de partiție pentru translație $F_{\text{trans.}}$, rotație $F_{\text{rot.}}$, vibrație $F_{\text{vib.}}$, electronică $F_{\text{elec.}}$, nucleară $F_{\text{nucl.}}$. Pentru a calcula funcția de partiție pentru complexul activat trebuie cunoscută exact configurația sa și suprafața de energie potențială la starea de tranziție, elemente care nu pot fi determinate cu acuratețea necesară. Pentru evaluarea aproximativă a factorului preexponențial pot fi utilizate ordinele de mărimi ale funcțiilor de partiție componente, date în tabloul VII—1. Spre exemplu, pentru o reacție între doi atomi, factorului preexponențial îi revine expresia :

$$A = \chi \frac{kT}{h} \frac{F_{\text{trans.}} F_{\text{rot.}}}{F_{\text{trans.}}^2} = \chi \cdot \frac{kT}{h} \frac{F_{\text{rot.}}}{F_{\text{trans.}}}.$$

Punînd $\chi \sim 1$, $F_{\text{rot.}} = 10$, $F_{\text{trans.}} = 10^{27}$ și $\frac{kT}{h} = 6 \cdot 10^{12}$, $N = 6 \cdot 10^{23}$ rezultă : $A \sim 4 \cdot 10^{10}$ $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ valoare apropiată de datele experimentale din tabloul VI—5.

TABLOUL VII—1

Ordinul de mărime al funcţiilor de partiţie [1])

Forma de energie	Expresia funcţiei de partiţie	Ordinul de mărime	Variaţia cu temperatura
Translaţională	$F_{trans.} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} (V = 1)$	$10^{24} - 10^{27}$	$T^{3/2}$
Rotaţională	$F_{rot.} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_y kT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2}\right)^{1/2}$	$10 - 1\,10^3$	$T^{3/2}$
	$F_{rot.} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$ (molecule liniare)		
Vibraţională	$F_{vib.} = e^{-\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT}}\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1}$ (pentru fiecare vibraţie, inclusiv energia de zero)	$10^0 - 10^2$	T
Electronică	$F_{elec.} = \Sigma g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$	1	—
Nucleară	$F_{nucl.} = 2I + 1$	1	—

Această concordanţă este o consecinţă a faptului mai general că pentru reacţii între atomi, asimilabili cu sfere rigide, teoria complexului activat duce la o expresie a factorului preexponenţial identică cu cea obţinută prin teoria ciocnirilor intermoleculare. În adevăr pentru reacţia dintre atomii A, B :

$$A + B \rightleftarrows \overset{*}{M} \rightarrow AB$$

ecuaţia (VII, 1—10), pentru $\chi \sim 1$, devine :

$$A = \frac{kT}{h}\frac{\overset{*}{F}}{F_A F_B}. \qquad \text{(VII, 1—12)}$$

Dacă m_A, m_B sînt masele celor doi atomi, funcţiilor lor de partiţie F_A, F_B le revin expresiile :

$$F_A = \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3/2}, \quad F_B = \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right)^{3/2}, \quad \text{(VII, —13)}$$

[1]) G. H. Bamford, C.F.H. Tipper, op. cit., 2, p. 229.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deoarece atomii nu au decît mişcări translaţionale. Complexul activat poate fi asimilat însă cu o moleculă biatomică de masă $(m_A + m_B)$, care, în afară de mişcarea translaţională, dispune de două grade de libertate pentru mişcarea de rotaţie şi de un mod normal de vibraţie. Acesta din urmă fiind înlocuit prin translaţia după coordonata de reacţie, funcţia de partiţie totală a complexului activat devine :

$$f^* = \left(\frac{2\pi(m_A + m_B)\,kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I\,kT}{h^2} . \qquad \text{(VII, 1—14)}$$

Primul termen reprezintă funcţia de partiţie translaţională, iar al doilea, rotaţională. Momentul de inerţie I este dat de relaţia :

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \sigma_{AB}^2 , \qquad \text{(VII, 1—15)}$$

în care σ_{AB} este semisuma diametrelor celor doi atomi $\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$. Înlocuind în A expresiile din (VII, 1—13), (VII, 1—14) şi (VII, 1—15) rezultă :

$$A = \frac{kT}{h} \frac{\left[\frac{2\pi(m_A + m_B)kT}{h^2}\right]^{3/2} \frac{8\pi^2 m_A m_B \sigma_{AB}^2 kT}{h^2(m_A + m_B)}}{\left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right)^{3/2}} . \qquad \text{(VII, 1—16)}$$

Efectuînd calculele se obţine expresia :

$$A = \sigma_{AB}^2 \left[8\pi kT\left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)\right]^{1/2}$$

sau :

$$A = \sigma_{AB}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} ,$$

rezultat identic cu (VI, 1—5) obţinut după teoria reacţiilor chimice prin ciocniri intermoleculare. Teoria complexului activat se reduce deci la teoria ciocnirilor intermoleculare cînd reactanţii sînt constituiţi din particule asimilabile cu sfere rigide.

Coeficientul de transmisie a fost introdus fiindcă chiar sisteme activate pot fi reflectate la starea iniţială ca urmare a pantei suprafeţelor de energie potenţială. Fenomenul este reprezentat în figura VII — 2. Iniţial, sistemul nu are mişcare vibraţională laterală ci numai mişcare şi energie translaţională a reactantului X în raport cu YZ. Dacă atracţia între X şi Y este relativ mică, panta văii creşte repede spre trecătoare şi particula este reflectată înapoi, executînd o mişcare în zig-zag de-a curmezişul văii. Ca

rezultat al apropierii reactanților X, YZ are loc o „*ciocnire*" între aceștia, în urma căreia energia de translație a particulei X este transformată în energie de vibrație a moleculei YZ. Numai cînd energia sistemului X+YZ este îndeajuns de mare pentru ca punctul figurativ să traverseze trecătoarea și să intre în valea care reprezintă produșii XY + Z, are loc reacția : fig. VII — 3. În acest caz, chiar dacă inițial mișcarea avea loc paralel cu

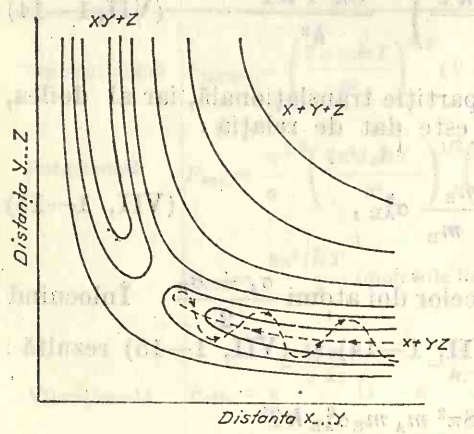


Fig. VII—2. — Reflexia particulei X.

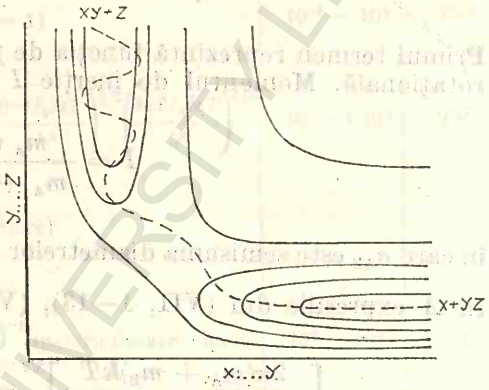


Fig. VII—3. — Transformarea energiei de translație în energie de vibrație.

distanța X...Y, intrînd în ultima vale devine mișcare în zig-zag și excesul de energie translațională a reactantului se transformă în energie de vibrație a produsului de reacție XY.

Să examinăm acum mai de aproape fenomenul de reflexie a reactantului și să căutăm expresia din care să se poată evalua coeficientul de transmisie. Pentru aceasta vom analiza, succesiv, reacțiile adiabatice, care au loc în întregime pe o singură suprafață de energie potențială (ca în figura precedentă) și reacțiile neadiabatice care au posibilitatea să treacă de pe o suprafață pe alta : § V. 5.

Să considerăm mai întîi, o reacție adiabatică în care reactanții și produșii de reacție sînt în echilibru termic. Atunci, un număr egal de sisteme de pe culmea barierei de energie potențială vor trece din prima vale a suprafeței de energie potențială în a doua vale și din a doua vale în prima. Să reprezentăm în figura VII—4 starea inițială activată și starea finală. Fie A numărul sistemelor care ajung în stare activă, pe unitatea de timp, *direct* din starea inițială și B numărul celor ce vin *direct* din starea finală. Să însemnăm cu ρ_i și ρ_f probabilități de reflexie de la stînga spre dreapta și de la dreapta spre stînga. Situația rezultată se poate urmări pe figură. Presupunînd că probabilitatea de traversare a barierei este independentă de numărul trecerilor sistemului prin starea activă, se poate vedea ușor că numărul traversărilor stării active de la stînga la dreapta $N_{s\to d}$ și de la

dreapta la stînga $N_{d\to s}$ sînt date de expresiile :

$$N_{s\to d} = A(1 + \rho_i\rho_f + \rho_i^2\rho_f^2 + \ldots) + B\rho_i(1 + \rho_i\rho_f + \rho_i^2\rho_f^2 + \ldots) =$$
$$= (A + B\rho_i)(1 - \rho_i\rho_f)^{-1}, \qquad \text{(VII, 1—17)}$$

$$N_{d\to s} = A\rho_f(1 + \rho_i\rho_f + \rho_i^2\rho_f^2 + \ldots) + B(1 + \rho_i\rho_f + \rho_i^2\rho_f^2 + \ldots) =$$
$$= (A\rho_f + B)(1 - \rho_i\rho_f)^{-1}. \qquad \text{(VII, 1—18)}$$

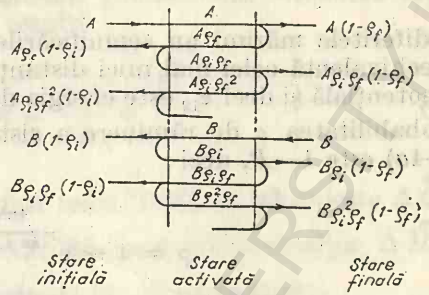


Fig. VII—4. — Pentru calculul coeficientului de transmisie.

La echilibru, numărul sistemelor care trec într-o direcție este egal cu numărul celor ce trec în direcție opusă, adică :

$$N_{s\to d} = N_{d\to s}.$$

Din ecuațiile precedente rezultă atunci :

$$B = A(1 - \rho_f)(1 - \rho_i)^{-1}. \qquad \text{(VII, 1—19)}$$

Înlocuind valoarea constantei B din (VII, 1—19) în (VII, 1—17) rezultă :

$$N_{s\to d} = A(1 - \rho_i)^{-1}. \qquad \text{(VII, 1—20)}$$

Numărul sistemelor care din starea inițială trec în stare finală fără reîntoarcerea la starea inițială este :

$$N_{i\to f} = A(1 - \rho_f)(1 + \rho_i\rho_f + \rho_i^2\rho_f^2 + \ldots) = A(1 - \rho_f)(1 - \rho_i\rho_f)^{-1}. \qquad \text{(VII, 1—21)}$$

Coeficientul de transmisie χ fiind, prin definiție, dat de raportul $N_{i\to f}/N_{s\to d}$, rezultă din (VII, 1—20) și (VII, 1—21) :

$$\chi = \frac{(1 - \rho_i)(1 - \rho_f)}{1 - \rho_i\rho_f}. \qquad \text{(VII, 1—22)}$$

Dacă probabilitățile ρ_i, ρ_f de reîntoarcere la starea inițială și finală au valori mici, coeficientul de transmisie se apropie de unitate.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul reacţiilor neadiabatice, ca :

$$N_2O \rightarrow N_2 + O$$

probabilitatea P ca un sistem să sară de pe o suprafaţă de energie potenţială pe alta este dată de ecuaţia (V, 5—3) :

$$P = e^{-\frac{4\pi^2\varepsilon_{12}^2}{hw|s_1-s_2|}};$$

în care diferitele mărimi au semnificările cunoscute; energia $2\,\varepsilon_{12}$ este energia echivalentă celei mai mici distanţe dintre cele două suprafeţe de energie potenţială şi deci ε_{12} este energia de schimb din complexul activat.

Probabilitatea ρ de rămînere a sistemului pe suprafaţa inferioară (fig. V—4a) este $1-P$, deci :

$$\rho = 1 - e^{-\frac{4\pi^2\varepsilon_{12}^2}{hw|s_1-s_2|}}. \qquad \text{(VII, 1—23)}$$

Dacă energia de schimb este mică, se dezvoltă exponenţiala în serie şi se reţine numai termenul în ε_{12}^2 din dezvoltare. Rezultă astfel :

$$\rho = \frac{4\pi^2\varepsilon_{12}^2}{hw\,|s_1 - s_2|}. \qquad \text{(VII, 1—24)}$$

Valoarea coeficientului de transmisie depinde atît de ε_{12} cît şi de $|s_1-s_2|$. Cum $w \sim (kT)^{1/2}$, ρ se apropie de unitate cînd ε_{12} depăşeşte valoarea $\frac{1}{2}kT$. Atunci toate sistemele rămîn pe suprafaţa inferioară de energie potenţială.

2. FORMULAREA TERMODINAMICĂ A TEORIEI COMPLEXULUI ACTIVAT

Expresia :

$$\frac{\overset{*}{F}}{F_1^{\nu_1}F_2^{\nu_2}\ldots}\, e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

din ecuaţia (VII, 1—8) poate fi egalată cu constanta de echilibru $\overset{*}{K}$ dintre complexul activat, asimilat cu o moleculă normală, şi reactanţi. Ecuaţia (VII, 1—8) poate fi scrisă atunci, sub forma :

$$k = \frac{kT}{h}\overset{*}{K}. \qquad \text{(VII, 2—1)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Constanta de echilibru este legată de variaţia normală (standard) a entalpiei libere $\Delta \overset{*}{G}$ prin relaţia [1]):

$$\Delta \overset{*}{G} = - RT \ln \overset{*}{K}. \qquad \text{(VII, 2—2)}$$

Cantitatea $\Delta \overset{*}{G}$ este entalpia liberă de activare a procesului chimic, numită în general *energie liberă de activare*. Introducînd valoarea constantei $\overset{*}{K}$ din (VII, 2—2) în (VII, 2—1), rezultă :

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta \overset{*}{G}}{RT}}. \qquad \text{(VII, 2—3)}$$

Coeficientul de transmisie a fost omis. Dacă se înlocuieşte $\Delta \overset{*}{G}$ prin diferenţa [2]) $\Delta \overset{*}{H} - T \Delta \overset{*}{S}$ dintre variaţia normală de entalpie $\Delta \overset{*}{H}$ şi variaţia normală de entropie $\Delta \overset{*}{S}$, constanta de viteză devine :

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta \overset{*}{S}}{R}} e^{-\frac{\Delta \overset{*}{H}}{RT}}. \qquad \text{(VII, 2—4)}$$

Mărimile $\Delta \overset{*}{H}$ şi $\Delta \overset{*}{S}$ se numesc adesea *căldură*, respectiv *entropie de activare*.

Ecuaţia (VII, 2—3) arată că energia liberă de activare determină de fapt viteza de reacţie şi nu, în mod necesar, căldura de activare. În multe reacţii în gaze însă entropia nu variază sensibil şi căldura sau energia de activare apare ca factor principal.

Ecuaţia (VII, 2—4) prezintă asemănare cu ecuaţia lui Arrhenius în care însă energia experimentală de activare E_a este înlocuită prin $\Delta \overset{*}{H}$. Pentru a determina legătura dintre aceste mărimi să logaritmăm mai întîi expresia (VII, 2—1) :

$$\ln k_p = \ln \frac{k}{p} + \ln T + \ln \overset{*}{K}_p. \qquad \text{(VII, 2—5)}$$

Indicele p a fost introdus pentru a arăta că s-au utilizat unităţi de presiune. Diferenţiind relaţia în raport cu temperatura T, rezultă :

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\partial \ln \overset{*}{K}_p}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta \overset{*}{H}}{RT^2}. \qquad \text{(VII, 2—6)}$$

---

[1]) Vol. I, 1, ecuaţia (II, 4—2).

[2]) Vol. I, 1, p. 51.

Se obține astfel relația :

$$E_a = \Delta \overset{*}{H} + RT, \qquad \text{(VII, 2—7)}$$

în care $\Delta \overset{*}{H}$ nu are valoarea standard dar pentru sisteme cu comportare aproape ideală, diferența este neglijabilă. Înlocuind în (VII, 2—4) căldura de activare $\Delta \overset{*}{H}$ prin valoarea sa din (VII, 2—7) se obține ecuația :

$$k_p = \mathrm{e}\frac{kT}{h}\mathrm{e}^{\frac{\Delta \overset{*}{S}}{R}}\mathrm{e}^{-\frac{Ea}{RT}}, \qquad \text{(VII, 2—8)}$$

din care rezultă imediat factorul preexponențial A :

$$A = \mathrm{e}\frac{kT}{h}\mathrm{e}^{\frac{\Delta \overset{*}{S}}{R}}. \qquad \text{(VII, 2—9)}$$

Dacă constanta de viteză k este exprimată prin concentrații, iar E_c este energia de activare corespunzătoare, rezultă :

$$\frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_c}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\partial \ln \overset{*}{K}_c}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta \overset{*}{E}}{RT^2},$$

unde $\Delta \overset{*}{E}$ este variația *energiei totale de activare*, iar $\overset{*}{K}_c$ constanta de echilibru exprimată prin concentrații. Din expresia precedentă rezultă :

$$E_c = RT + \Delta \overset{*}{E}. \qquad \text{(VII, 2—10)}$$

Dar, între $\Delta \overset{*}{H}$ și $\Delta \overset{*}{E}$ există relația :

$$\Delta \overset{*}{H} = \Delta \overset{*}{E} + (1 - \sum \nu_i)\, pv = \Delta \overset{*}{E} + \Delta \overset{*}{\nu} RT,$$

în care ν_i reprezintă ca și mai înainte, coeficienți stoechiometrici, $\Delta \overset{*}{\nu}$ variația acestora în ecuația chimică de formare a complexului activat, iar v volumul molar al gazului perfect. Din ultimele două ecuații rezultă :

$$\Delta \overset{*}{H} = E_c + (\Delta \overset{*}{\nu} - 1)\, RT. \qquad \text{(VII, 2—11)}$$

Ținînd seama de acest rezultat, expresia constantei de viteză devine :

$$k = \frac{kT}{h}\mathrm{e}^{-(\Delta \overset{*}{\nu} - 1)}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta \overset{*}{S}_c}{R}}\mathrm{e}^{-\frac{E_c}{RT}}, \qquad \text{(VII, 2—12)}$$

$\Delta \overset{*}{S}_c$ fiind variația de entropie raportată la unități de concentrație. Dacă în locul acesteia se preferă variația $\Delta \overset{*}{S}_p$, atunci se va ține seama de relația :

$$\Delta \overset{*}{S}_c = \Delta \overset{*}{S}_p - \Delta \overset{*}{\nu}\, R \ln RT, \qquad \text{(VII, 2—13)}$$

BCU IAȘI / CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

care se poate fundamenta pe cale termodinamică [1]). De aici rezultă:

$$e^{\frac{\Delta S_c}{R}} = e^{\frac{\Delta^* S_p}{R}} (RT)^{-\Delta^* \nu}.$$

Ecuaţia constantei cinetice (VII, 2—12) devine:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-(\Delta^* \nu - 1)} e^{\frac{\Delta^* S_p}{R}} e^{-\frac{E_c}{RT}} (RT)^{-\Delta^* \nu} \qquad \text{(VII, 2—14)}$$

sau, ţinînd seamă de semnificarea variaţiei $\Delta\nu$: $\Delta^*\nu = 1 - \sum \nu_i$:

$$k = \frac{kT}{h} e^{\Sigma \nu_i} e^{\frac{\Delta^* S_p}{R}} e^{-\frac{E_c}{RT}} (RT)^{\Sigma \nu_i - 1}. \qquad \text{(VII, 2—15)}$$

Pentru o reacţie monomoleculară $\sum \nu_i = 1$, deci:

$$k = \frac{kT}{h} e\, e^{\frac{\Delta^* S_p}{R}} e^{-\frac{E_c}{RT}}.$$

Pentru o reacţie bimoleculară, $\sum \nu_i = 2$ şi constanta cinetică devine:

$$k = \frac{kT}{h} e^2 e^{\frac{\Delta^* S_p}{R}} e^{-\frac{E_c}{RT}} RT$$

sau:

$$k = \frac{kT}{h} e^2\, e^{\frac{\Delta^* S_c}{R}} e^{-\frac{E_0}{RT}}.$$

În cazul reacţiilor monomoleculare $\Delta^* S_p = \Delta^* S_c$; variaţia $\Delta^* S$ este independentă de unităţile la care se raportează. La fel $k = k_p$; constanta cinetică a reacţiilor monomoleculare nu depinde de unităţile întrebuinţate, aşa cum s-a văzut şi în cinetica formală.

Comparînd ecuaţia (VII, 2—15) cu ecuaţia lui Arrhenius, rezultă pentru factorul preexponenţial, în general:

$$A = \frac{kT}{h} e^{\Sigma \nu_i} e^{\frac{\Delta^* S_p}{R}} (RT)^{-\Delta \nu}. \qquad \text{(VII, 2—16)}$$

---

[1]) Va fi tratată în vol. III.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru reacţiile bimoleculare :

$$A = \frac{kT}{h} e^2 e^{\frac{\Delta \overset{*}{S}_c}{R}}. \qquad \text{(VII, 2—17)}$$

În teoria ciocnirilor, $A = P \frac{Z}{c_1 c_2}$, c_1, c_2 fiind concentraţiile celor doi reactanţi, iar Z numărul total de ciocniri binare. Factorul geometric, fiind obişnuit subunitar, din compararea celor două expresii ale factorului A, rezultă $\Delta \overset{*}{S}_c < 0$: formarea complexului activat este însoţită frecvent de o diminuare de entropie.

3. INFLUENŢA ABATERILOR DE LA STĂRILE DE ECHILIBRU

Ca şi teoria reacţiilor chimice prin ciocniri intermoleculare, teoria complexului activat se bazează pe distribuţia de echilibru a vitezelor şi energiei moleculelor reactanţilor din sistemul gazos. Abaterile de la această distribuţie influenţează vitezele şi constantele de viteză ale reacţiilor. Diferenţele dintre vitezele reale şi vitezele de echilibru se menţin între limitele calculate graţie teoriilor schiţate în § VI. 4, care îşi păstrează valabilitatea şi pentru teoria complexului activat.

La influenţa datorată abaterilor de la distribuţia maxwelliană, schiţată mai înainte, se adaugă influenţa desfăşurării procesului chimic în trepte : fig. VII—5. Într-o reacţie de disociere, reactantul trebuie să-şi însuşească energia de disociere necesară şi după aceea activarea este completată în mai multe trepte. În general, reacţia este tratată ca sistem de mai multe bariere. Ultima barieră, de ordinul $N + 1$, este considerată ca barieră absorbantă.

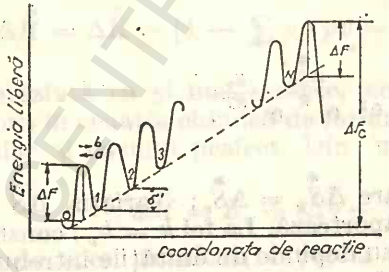


Fig. VII—5. — Proces chimic în trepte.

Dacă este valabilă cinetica de echilibru, viteza de trecere a ultimei şi cea mai înaltă barieră este dată de relaţia :

$$v_e = k_{N+1,N} C_N = k_e C, \qquad \text{(VII, 3—1)}$$

în care k_e este constanta de viteză pentru cinetica de echilibru iar $k_{N+1,N}$ constanta de viteză pentru trecerea de la treapta N la treapta $N + 1$. Stările de echilibru satisfac relaţia :

$$\frac{C_0}{1} = \frac{C_1}{e^{-\frac{E_1}{RT}}} = \frac{C_2}{e^{-\frac{E_2}{RT}}} = \ldots = \frac{C}{\sum_{i=0}^{N} e^{-\frac{E_i}{RT}}} = \frac{C}{F}. \qquad \text{(VII, 3—2)}$$

Pentru cinetica de echilibru, rezultă :

$$\left(\frac{C_n}{C_0}\right)_e = e^{-\frac{E_n}{RT}} = e^{-\frac{n\delta}{RT}}, \qquad \text{(VII, 3—3)}$$

unde δ are semnificarea din figură.

Se poate arăta [1]) că între concentrația C_n în general și concentrația de echilibru $(C_n)_0$ există relația :

$$\frac{C_n}{(C_n)_0} \sim 1 - e^{-\frac{(N-n+1)\delta}{RT}}. \qquad \text{(VII, 3—4)}$$

În figura VII—6 este reprezentat raportul $\frac{C_n}{(C_n)_0}$ în funcție de numărul n, calculat cu ajutorul ecuației (VII, 3—4), pentru $N = 20$ și $\delta/RT = 0{,}5$. Se vede că pentru $n \ll N$, raportul

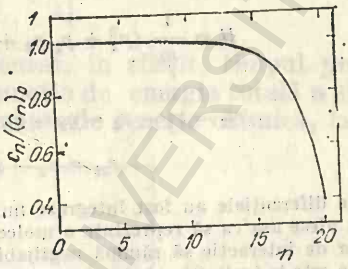


Fig. VII—6. — Raportul $\frac{C_n}{(C_n)_0}$ în funcție de n.

$\frac{C_n}{(C_n)_0}$ se apropie de unitate dar descrește repede cînd n crește. În apropierea barierei absorbante, condiția de echilibru este considerabil perturbată, din cauza reacției chimice. În vecinătatea stării inițiale, perturbația este mult redusă și $C_n \sim (C_n)_0$. Pentru n cuprins între 15 și 20, abaterile de la valoarea de echilibru ajung la 20% ca și în cazul abaterilor de la distribuția maxwelliană,. Totuși, o legătură între aceste influențe nu este de așteptat [2]) originea lor fiind total diferită.

4. ALTE FORMULĂRI ALE TEORIEI COMPLEXULUI ACTIVAT

În ultimele decenii s-au făcut mai multe încercări să se formuleze teoria complexului activat fără a recurge la ipotezele introduse de Eyring. Astfel Wall, Hiller și Mazur [3]) au efectuat calcule statistice pentru probabilitatea reacției $H + H_2$, renunțînd la ipoteza echilibrului între complexul activat și reactanți, precum și la coordonata unică de reacție. Au aplicat, în acest scop, ecuațiile clasice de mișcare la sistemul de trei atomi coliniari de hidrogen separați prin distanțele r_{12}, r_{13}, r_{23} (fig.IV—6). Exprimată sub formă de hamiltonian, ecuația de mișcare pentru sistemul celor trei atomi de masele m_1, m_2, m_3 devine :

$$H = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3} m_i (\dot{q}_{ix}^2 + \dot{q}_{iy}^2 + \dot{q}_{iz}^2) + V(r_{12}, r_{13}, r_{23}). \qquad \text{(VII, 4—1)}$$

Totodată :

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \qquad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \qquad \text{(VII, 4—2)}$$

---

[1]) „Advances in Chemical Physics", I, New York, London, 1958, p. 361, capitolul întocmit de E. W. Montroll și K. E. Shuler. „The Transition State", London, 1963, p. 3—24, comunicare prezentată de H. Eyring, T. S. Ree, T. Ree, F. M. Wanlass.

[2]) J. Ross, P. Mazur, *J. Chem. Phys.*, 35, 27 (1961).

[3]) F. T. Wall, L. A. Hiller Jr. J. Mazur, *J. Chem. Phys.*, 29, 255 (1958).

BCU WASHINGTON UNIVERSITY LIBRARY

unde q_i p_i reprezintă coordonatele și momentele generalizate, iar $\dot{q}_i$, $\dot{p}_i$ derivatele lor în raport cu timpul; $V(r_{12}, r_{13}, r_{23})$ este energia potențială a sistemului. Mișcarea sistemului complet este exprimată prin 18 ecuații diferențiale, de forma (VII, 4—2). Fixînd centrul de greutate, numărul ecuațiilor se reduce la 12. Restringînd problema la ciocniri coliniare, numărul ecuațiilor poate fi redus la 4, care corespund la două coordonate și două momente generalizate.

Însemnînd cu x_1, x_2, x_3 coordonatele atomilor de-a lungul axei coliniare a sistemului $H + H_2$, noile coordonate și momente pot fi definite prin relațiile:

$$q_1 = x_2 - x_1, \quad q_2 = x_3 - x_2, \quad q_3 = x_3, \qquad \text{(VII, 4—3)}$$

$$p_1 = -m(\dot{q}_2 - \dot{q}_1) = -m\dot{x}_1, \quad p_2 = -m(\dot{q}_3 - \dot{q}_2) = -m\dot{x}_2,$$

$$p_3 = m(\dot{q}_1 + \dot{q}_2 - 3\dot{q}_3) = m(\dot{x}_1 + \dot{x}_2 + \dot{x}_3), \qquad \text{(VII, 4—4)}$$

m fiind masa atomului de hidrogen. La condiția ca centrul de greutate să fie imobil corespunde relația: $p_3 = 0$, iar hamiltonianul ia forma:

$$H = \frac{1}{m}(p_1^2 + p_1 p_2 + p_2^2) + V(r_{12}, r_{13}, r_{23}), \qquad \text{(VII, 4—5)}$$

unde:

$$r_{12} = x_2 - x_1 = q_2 - q_1, \quad r_{13} = x_3 - x_1 = q_1,$$

$$r_{23} = x_3 - x_2 = q_2. \qquad \text{(VII, 4—6)}$$

Ecuațiile diferențiale au fost integrate numeric cu ajutorul unui calculator. Condițiile inițiale au fost alese așa ca să reprezinte o moleculă și un atom la distanța suficient de mare pentru ca forța de interacție să rămînă neglijabilă. Pentru o dispoziție coliniară a atomilor, această condiție este îndeplinită cînd valoarea inițiată r_{13} este egală cu 5 Å, distanță numită de autori „înveliș de ciocnire".

Dintre rezultatele obținute redăm cîteva în care sînt reprezentate coordonatele celor trei atomi în raport cu centrul de greutate, în funcție de timp, purtat în abscise [1]). În figura VII—7 este reprezentată o ciocnire a unei molecule, care nu posedă mișcarea de vibrație, cu un atom în con-

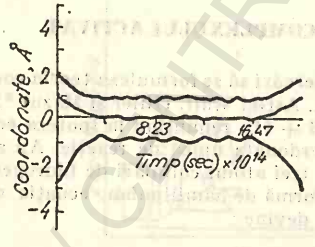


Fig. VII—7. — Ciocnirea unei molecule cu un atom, fără reacție chimică.

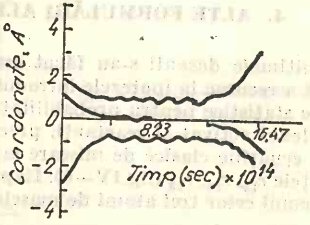


Fig. VII—8. — Ciocnirea unei molecule cu un atom, urmată de reacție chimică.

diții în care energia sistemului, 12,45 kcal, este mai mare decît energia de activare, 11,78 kcal. În acest caz, nu are loc reacție chimică dar complexul activat are o viață lungă. În figura VII—8 este reprezentată ciocnirea într-un sistem similar cu cel precedent, în condiții comparabile, în urma căreia se produce reacția chimică. Complexul activat format are o

[1]) Vol. II, 1, Apendice VIII; Ecuația (2—10).

viață ceva mai scurtă. În figura VII—9 este reprezentată o ciocnire între o moleculă în vibrație $\left(E_{vib.} = \frac{1}{2} h\nu\right)$ și un atom, în care energia totală de translație a sistemului este 12,26 kcal. Reacția are loc imediat după ciocnire și viața complexului activat este foarte scurtă.

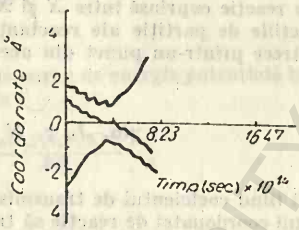


Fig. VII—9. — Ciocnirea unei molecule cu un atom, urmată de reacție chimică. Complexul activat are viață scurtă.

În figura VII—10 este reprezentat, în sfîrșit, timpul petrecut de sistem în „învelișul de ciocnire", în funcție de energia totală a sistemului. Cerculețele goale reprezintă ciocniri urmate de reacție chimică, iar cercule-

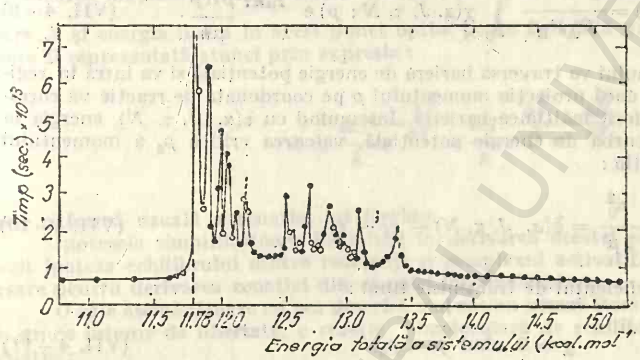


Fig. VII—10. — Timpul petrecut de sistem în „învelișul de ciocnire", în funcție de energia sa totală.

țele pline redau ciocniri care nu au dus la reacții. Din figură rezultă că complexele cu viața cea mai lungă se produc pentru energii în exces dar apropiate de energia de activare, 11,72 kcal. Sub energia de activare sistemul nu reacționează, așa cum era de prevăzut. Cînd energia sistemului trece de 13,5 kcal, timpul petrecut în învelișul de ciocnire scade iar reacția nu mai are loc.

Aceste rezultate constituie dovezi calitative că complexul activat ia naștere în urma ciocnirilor intermoleculare, iar ipoteza echilibrului dintre reactanți și complexul activat nu este necesară pentru dezvoltarea teoriei.

Dispensîndu-se, de asemenea, de ipoteza echilibrului dintre complexul activat și reactanți, Eliason și Hirschfelder [1]) au încercat să deducă ecuația cinetică uzuală a lui Eyring din ciocniri intermoleculare. Se consideră, în acest scop, o reacție bimoleculară în care moleculele A, B se găsesc, înainte de a intra în reacție, în stările i, j caracterizate prin energiile E_i și E_j. În urma ciocnirii dintre molecule se formează o supramoleculă — complexul activat — caracterizat prin numerele cuantice α, J, τ, N. Dacă aceste numere nu se schimbă în timpul ciocnirii, pentru a calcula contribuția acestui gen de ciocniri la viteza de reacție, se poate utiliza

[1]) M. A. Eliason, J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 30, 1426 (1959).

următoarea ecuație stabilită de Eyring, Walter și Kimball [1]:

$$\bar{C} = \frac{n_A n_B}{F_A F_B} e^{-\frac{\varepsilon_i+\varepsilon_j+p^2/2\mu}{kT}} \frac{dX dp}{h}, \qquad \text{(VII, 4—7)}$$

în care $\bar{C}$ reprezintă concentrația complexului activat, iar n_A, n_B concentrațiile reactanților pe coordonata de reacție cuprinsă între X și $X+dX$, cînd momentul rămîne între p și $p+dp$; F_A, F_B sînt funcțiile de partiție ale reactanților. Viteza de reacție se află combinînd fluxul de sisteme care trece printr-un punct din acest interval și probabilitatea ca aceste sisteme să reacționeze:

$$\chi(\alpha, J, \tau, N; p) \frac{\bar{C}}{dX} \cdot \frac{p}{\mu}, \qquad \text{(VII, 4—8)}$$

$\chi(\alpha, J, \tau, N; p)$ fiind coeficientul de transmisie care dă probabilitatea ca un sistem de moment p de-a lungul coordonatei de reacție să treacă bariera caracteristică, pentru a forma produse de reacție. Integrînd în raport cu p și împărțind prin $n_A n_B$ se obține constanta de viteză pentru o anumită curbă de energie potențială:

$$k(\alpha, J, \tau, N) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i+\varepsilon_j}{kT}}}{F_A F_B} \int_0^\infty \chi(\alpha, J, \tau, N; p)\, e^{-\frac{p^2}{2\mu kT}} \frac{p\,dp}{\mu h}. \qquad \text{(VII, 4—9)}$$

Punctul reprezentativ al sistemului va traversa bariera de energie potențială și va intra în regiunea (valea) produșilor numai dacă proiecția momentului p pe coordonata de reacție va corespunde la o energie mai mare decît înălțimea barierei. Însemnînd cu $\bar{\varepsilon}(\alpha, J, \tau, N)$, energia la cel mai ridicat punct de pe curba de energie potențială, valoarea critică p_0 a momentului trebuie să îndeplinească condiția:

$$\frac{p_0^2}{2\mu} = \bar{\varepsilon}(\alpha, J, \tau, N) - \varepsilon_i - \varepsilon_j. \qquad \text{(VII, 4—10)}$$

Aproximația clasică pentru coeficientul de transmisie fiind:

$$\chi = 0 \text{ cînd } p < p_0, \qquad \text{(VII, 4—11)}$$

$$\chi = 1 \text{ cînd } p \geq p_0,$$

constanta de viteză devine:

$$k(\alpha, J, \tau, N) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i+\varepsilon_j}{kT}}}{F_A F_B} \int_{p_0}^\infty e^{-\frac{p^2}{2\mu kT}} \frac{p\,dp}{\mu h} = \frac{kT}{h} \frac{e^{-\frac{\bar{\varepsilon}(\alpha,J,\tau,N)}{kT}}}{F_A F_B}. \qquad \text{(VII, 4—12)}$$

Contribuția la constanta de viteză a unei stări electronice rezultă însumînd expresia precedentă pentru J, τ, N:

$$k_\alpha(T) = \frac{kT}{h} \frac{1}{F_A F_B} \sum_{J,\tau,N} e^{-\frac{\bar{\varepsilon}(\alpha,J,\tau,N)}{kT}}.$$

Constanta totală de viteză se obține însumînd pentru toate stările electronice:

$$k(T) = \sum_\alpha k_\alpha(T). \qquad \text{(VII, 4—13)}$$

---

[1] M. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, „Quantum Chemistry", New York, London, Sidney, 1967, p. 306.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cele mai multe reacții, joacă un rol important numai o stare electronică, ceea ce permite să se considere numai un termen din această dezvoltare.

De notat că în (VII, 4—12), nu toți termenii $\bar{\varepsilon}$ (α, J, τ, N) din sumă corespund la o valoare unică a coordonatei de reacție. Pentru a defini un complex activat pentru o valoare unică X, trebuie considerată cantitatea :

$$\sum_{J,\tau,N} e^{-\frac{\varepsilon(\alpha,J,\tau,N;X)}{kT}} . \qquad \text{(VII, 4—14)}$$

Acum $\varepsilon(\alpha, J, \tau, N; X)$ are înălțimea maximă de pe curba de energie potențială în X. Această sumă este legată de energia liberă $F(X)$ prin relația :

$$e^{-\frac{F(X)}{kT}} = \sum_{J,\tau,N} e^{-\frac{\varepsilon(\alpha,J,\tau,N;X)}{kT}} . \qquad \text{(VII, 4—15)}$$

Cantitatea (VII, 4—15) este totdeauna mai mare (ori cel puțin egală) cu suma corectă din (VII, 4—12). În adevăr, fiecare termen $\bar{\varepsilon}(\alpha, J, \tau, N)$ este mai mare sau egal cu $\varepsilon(\alpha, J, \tau, N; X)$ pentru oricare X. Astfel, cea mai bună aproximație a sumei corecte din (VII, 4—12) se poate afla luînd valoarea minimă a expresiei (VII,4—14) în raport cu X, ceea ce echivalează cu valoarea maximă a energiei libere. Starea activă poate fi definită prin valoarea corespunzătoare X și energia liberă în acest punct optim poate fi notată prin $\overset{*}{F}$. Constanta de viteză poate fi reprezentată atunci prin expresia :

$$k \simeq \frac{kT}{h} e^{-\frac{\overset{*}{\Delta F}}{kT}} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\overset{*}{\Delta S}}{R}} e^{-\frac{\overset{*}{\Delta H}}{RT}} . \qquad \text{(VII, 4—16)}$$

Este o formă uzuală a ecuației lui Eyring.

Ipotezele simplificatoare introduse la derivarea acestei ecuații sînt încă mai drastice decît ipoteza echilibrului dintre reactanți și complexul activat. Dar asemenea ipoteze sînt necesare pentru derivarea ecuației din ciocniri intermoleculare.

O cale asemănătoare cu cea descrisă mai sus au urmat Ross și Mazur [1]). Pentru un sistem cu grade interne de libertate, o reacție bimoleculară de echilibru poate fi reprezentată prin ecuația :

$$A(i) + B(j) \rightleftarrows C(k) + D(l)$$

în care i, j, k, l denotă stări cuantice. Constanta de viteză $k_f(k\,l|ij)$ este evaluată din integrala de ciocnire [2]) Γ_{ij}^{kl} în care se introduce secțiunea de reacție $\overset{*}{\sigma}_{AB}(kl|ij, p, \Omega)$, iar produsul $2\pi b db$ se înlocuiește cu variația elementară $d\Omega$ a unghiului solid sub care are loc ciocnirea. Se obține expresia :

$$k_f(kl|ij) = \int \dots \int \frac{p}{\mu} \overset{*}{\sigma}_{AB} f_{iA} f_{jB} \, d\Omega \, d\bar{p}_A d\bar{p}_B . \qquad \text{(VII, 4—17)}$$

Mărimea g_{ji} a fost înlocuită prin simbolul $\frac{p}{\mu}$, în care μ este masa redusă a sistemului ; f_{iA}, f_{jB} reprezintă funcțiile de distribuție pentru reactanți.

Deoarece la baza teoriei complexului activat stă ipoteza distribuției de echilibru f_{iA}^0, f_{iB}^0, constanta de viteză devine :

$$k_f(kl|ij) = \int \dots \int \frac{p}{\mu} \overset{*}{\sigma}_{AB} f_{iA}^0 f_{iB}^0 \, d\Omega \, d\bar{p}_A \, d\bar{p}_B . \qquad \text{(VII, 4—18)}$$

---

[1]) J. Ross, P. Mazur, *J. Chem. Phys.*, 35, 19 (1961).

[2]) Vol. II, 1, p. 121.

Trecînd peste calculele de amănunt redăm expresia finală a constantei de viteză k_f a reacției directe:

$$k_f = 2\left(\frac{2kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}\chi(T)\,e^{-\frac{\overset{*}{\Delta F}}{kT}}, \qquad \text{(VII, 4—19)}$$

unde:

$$\chi(T) = \frac{\sum_{ijkl} e^{-\frac{\varepsilon_{iA}+\varepsilon_{iB}+\varepsilon_{ij}^{kl}}{kT}}\chi_{ij}^{kl}}{\sum_{ijkl} e^{-\frac{\varepsilon_{iA}+\varepsilon_{iB}+\varepsilon_{ij}^{kl}}{kT}}}. \qquad \text{(VII, 4—20)}$$

Dacă procesul de împrăștiere urmează legile mecanicii:

$$\chi_{ij}^{kl} = \pi\,\sigma_{ij}^2 \qquad \text{(VII, 4—21)}$$

și $\chi(T)$ ia valoarea $\pi\,\sigma_{ij}^2$, σ_{ij} fiind media aritmetică a diametrelor moleculare ale reactanților.

Expresia constantei de viteză din (VII. 4—16) s-a obținut fără referiri la existența sau natura suprafețelor de energie potențială a reactanților, și îndeosebi, fără a introduce ipoteza existenței unui complex activat.

În teoria complexului activat coordonata de reacție este curent presupusă carteziană. Într-o tratare cuanto-mecanică, Marcus [1]) a generalizat teoria complexului activat, extinzînd-o la coordonate de reacție curbilinii. În coordonate carteziene, rezultatul obținut se reduce la expresia:

$$k = \frac{kT}{h}\frac{\overset{*}{F}}{F}e^{-\frac{\Delta u}{kT}}\int\chi(\alpha)\,e^{-\frac{\alpha}{kT}}\,d\frac{\alpha}{kT}, \qquad \text{(VII, 4—22)}$$

în care Δu este diferența dintre energia potențială a celei mai stabile configurații a complexului activat și energia reactanților, α este energia totală a sistemului, iar $\overset{*}{F}$, F funcțiile de partiție a complexului și reactanților. Coeficientul de transmisie χ este nul cînd $\alpha < 0$ și egal cu unitatea pentru $\alpha \geqslant 0$. Efectuînd integrala în această din urmă ipoteză, regăsim ecuația curentă din teoria complexului activat.

Ulterior, Marcus [2]) a dedus ecuația finală pe o cale mai simplă care i-a permis să introducă mecanica analitică clasică. Rezultatele obținute în prima lucrare au fost aplicate [3]) cu succes, la studiul reacției $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$.

---

[1]) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **41**, 2614 (1964).
[2]) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **43**, 1598 (1965).
[3]) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **46**, 959 (1967).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VIII

APLICAȚII ALE TEORIEI COMPLEXULUI ACTIVAT

În acest capitol sînt prezentate aplicații ale teoriei complexului activat la evaluarea constantelor de viteză ale reacțiilor elementare. Vor fi considerați în primul rînd factorii preexponențiali din expresiile constantelor de viteză. Apoi vor fi tratate și unele fenomene care influențează constantele de viteză (afară de temperatură) : efectele izotopice și efectul de tunel.

1. REACȚII MONOMOLECULARE

Pentru ecuațiile monomoleculare, ecuația (VII, 1—9) ia forma simplă :

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{\overset{*}{F}}{F} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \qquad \text{(VIII, 1—1)}$$

unde $\overset{*}{F}$ și F sînt funcțiile de partiție ale complexului activat și reactantului. Masele acestora fiind egale, funcțiile $\overset{*}{F}$ și F nu diferă decît prin funcțiile de partiție pentru rotație și pentru vibrație, funcțiile lor de partiție electronice fiind de asemenea egale. Tratînd atît reactantul cît și complexul activat ca molecule poliatomice neliniare, raportul dintre funcțiile lor de partiție este dat de expresia :

$$\frac{\overset{*}{F}}{F} = \frac{\sigma}{\overset{*}{\sigma}} \left(\frac{\overset{*}{I}_x \overset{*}{I}_y \overset{*}{I}_z}{I_x I_y I_z} \right)^{1/2} \frac{\prod^{3n-7} \left(1 - e^{-\frac{h\overset{*}{\nu}_i}{kT}}\right)^{-1}}{\prod^{3n-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}}, \qquad \text{(VIII, 1—2)}$$

în care $\overset{*}{I}_x$, $\overset{*}{I}_y$, $\overset{*}{I}_z$ și I_x, I_y, I_z sînt momentele de inerție moleculare ale complexului activat și reactanților, $\overset{*}{\sigma}$ și σ numerele corespunzătoare de simetrie, iar $\overset{*}{\nu}_i$ și ν_i frecvențele normale de vibrație ale atomilor din cele două particule. Complexul activat are un grad de libertate mai puțin decît reactantul. Constanta de viteză din (VIII, 1—1) devine deci :

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{\sigma}{\overset{*}{\sigma}} \left(\frac{\overset{*}{I}_x \overset{*}{I}_y \overset{*}{I}_z}{I_x I_y I_z} \right)^{1/2} \frac{\prod^{3n-7} \left(1 - e^{-\frac{h\overset{*}{\nu}_i}{kT}}\right)^{-1}}{\prod^{3n-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \qquad \text{(VIII, 1—3)}$$

BCU IAȘI - FIZICĂ - UNIVERSITY LIBRARY

La temperaturi relativ ridicate, $kT \gg h\nu$ și funcția de partiție pentru vibrație ia forma simplă :

$$\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} \sim \frac{kT}{h\nu}.$$

Constanta de viteză se simplifică corespunzător :

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{\sigma}{\overset{*}{\sigma}} \left(\frac{\overset{*}{I_x} \overset{*}{I_y} \overset{*}{I_z}}{I_x I_y I_z} \right)^{1/2} \frac{\prod^{3n-6} \frac{h\nu_i}{kT}}{\prod^{3n-7} \frac{h\nu_i}{kT}} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \qquad \text{(VIII, 1—4)}$$

Cum configurația complexului activat nu poate diferi sensibil de configurația reactantului, momentele lor de inerție sînt aproximativ egale ; funcțiile de partiție pentru vibrație la rîndul lor nu diferă sensibil de unitate. În urma acestor simplificări, constanta de viteză poate fi scrisă sub forma :

$$k = \chi \frac{kT}{h} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \qquad \text{(VIII, 1—5)}$$

La presiuni mari, coeficientul de transmisie χ este egal cu unitatea, dar la presiuni mici această mărime joacă un rol important și evaluarea sa devine necesară. Să considerăm mai întîi o reacție de disociere de forma :

$$A \rightarrow B + C$$

Reacția se desfășoară în două stadii : procesul de activare, cu formarea complexului activat și trecerea acestuia peste bariera de potențial pentru a rezulta produșii de reacție. Raportîndu-ne la schema lui Lindemann (§ VI.3), avem de deosebit două situații :

— constanta de viteză a procesului de activare k_2 este mai mică în comparație cu constanta k_3 de formare a produșilor. Atunci reacția este de ordinul întîi și viteza sa este egală cu viteza cu care complexul activat străbate bariera de energie potențială ;

— constanta de viteză este dată de (VIII, 1—5), în care $\chi = 1$.

Cînd presiunea scade, numărul ciocnirilor eficiente dintre moleculele reactantului scade mai repede decît viteza de trecere a complexului activat peste bariera de potențial deoarece numărul ciocnirilor este proporțional cu pătratul presiunii. Formarea complexului activat prin transfer de energie devine astfel determinantă de viteză. Apare, în consecință, necesitatea de a introduce un coeficient de transmisie subunitar, care depinde de presiune. Pentru evaluarea sa vom ține seama de egalitatea coeficienților de transmisie ai reacției directe și inverse, ceea ce reduce problema la determinarea coeficientului de transmisie al reacției inverse. Dacă α_c este probabilitatea de dezactivare într-o ciocnire iar ν_c frecvența de

ciocnire dintre moleculele B, C, atunci coeficientului de transmisie îi revine expresia :

$$\chi = \frac{\alpha_c \nu_c}{\alpha + \alpha_c \nu_c}, \qquad \text{(VIII, 1—6)}$$

în care α este frecvența ciocnirilor care duc la reacție : ea poate fi egalată cu $\frac{kT}{h}$. Această relație dă fracțiunea din numărul total de sisteme $\alpha + \alpha_c \nu_c$ care traversează bariera de potențial și dezactivîndu-se dau naștere moleculelor de reactant. Coeficientul de transmisie χ depinde de presiune ca și ν_c.

În reacțiile monomoleculare de izomerizare, stadiul încet constă din transferul de energie de la gradele interne de libertate în energia de translație a moleculelor care se ciocnesc. Coeficientul de transmisie și viteza de reacție depind de presiunea totală a sistemului. Dacă transferul de energie între gradele interne de libertate este determinant de viteză, coeficientul de transmisie este dat aproximativ de ecuația :

$$\chi = \frac{\sum_{i=1}^{m} \alpha_i \nu_i}{\alpha + \sum_{i=1}^{m} \alpha_i \nu_i}, \qquad \text{(VIII, 1—7)}$$

în care ν_i este frecvența cu care are loc transferul de energie între gradele interne de libertate, iar α_i probabilitatea de transfer pe ciocnire internă pentru gradul de libertate i, din totalul de m grade interne de libertate. Cum ν_i nu depinde de presiune, χ este la rîndul său independent de presiune. Acest caz pare a se întîlni la reacțiile de izomerizare *cis-trans* cu energie mare de activare.

Coeficientul de transmisie al reacțiilor monomoleculare mai poate lua valori subunitare în cazul proceselor neadiabatice care implică trecerea între două suprafețe de energie potențială. Un asemenea caz prezintă reacția de descompunere :

$$N_2O = N_2O\,(^1\Sigma) + O(^1D)$$

pentru care coeficientul de transmisie χ este aproximativ egal cu 10^{-4}.

Pentru reacțiile monomoleculare a fost dedusă de asemenea ecuația :

$$k = e\,\frac{kT}{h}\,e^{\frac{\Delta S_p^*}{R}}\,e^{-\frac{E_{exp}}{RT}}, \qquad \text{(VIII, 1—8)}$$

în care ΔS_p^* este entropia de activare. Complexul activat dintr-o reacție monomoleculară nu poate diferi sensibil de reactant, din care cauză entro-

pia de reacție are în general valori mici. Această regularitate reiese din tabloul VIII—1, în care ΔS^* rămîne sub 10 u. e. pentru majoritatea reacțiilor.

TABLOUL VIII—1

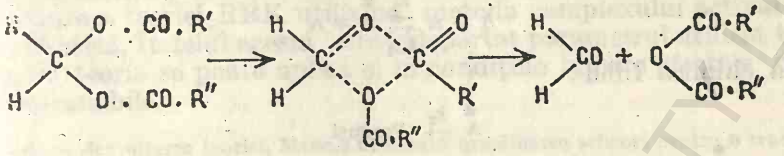
Date cinetice pentru reacții de ordinul întîi [1]; ΔS^*, la 285°C

Compusul	A, s^{-1}	E_a, kcal·mol^{-1}	ΔS^* u.e.
Descompuneri			
Oxid de propilenă	$1{,}2 \cdot 10^{14}$	58,0	6
Peroxid de etil	$5{,}1 \cdot 10^{14}$	31,5	8
„ „ propil	$2{,}3 \cdot 10^{15}$	36,5	11
Diacetil	$8{,}7 \cdot 10^{15}$	63,2	14
Clorocarbonat de etil	$9{,}2 \cdot 10^{8}$	29,1	−18
Nitrit de etil	$1{,}4 \cdot 10^{11}$	37,7	6
Azometan	$3{,}5 \cdot 10^{16}$	52,5	17
Diacetat de metiliden	$1{,}7 \cdot 10^{9}$	33,0	−17
Iodură de izopropil	$1{,}6 \cdot 10^{13}$	42,9	1
Tetrametil-siliciu	$1{,}6 \cdot 10^{15}$	78,8	11
Trioximetilen	$1{,}5 \cdot 10^{16}$	47,4	15
Dibutirat de etiliden	$1{,}8 \cdot 10^{10}$	33	12
Tetracetat de glioxal	$1{,}8 \cdot 10^{12}$	39,2	− 3
Tetraoxid de azot	$8{,}0 \cdot 10^{14}$	13,9	9
Metilazidă	$3{,}0 \cdot 10^{15}$	43,5	12
Iodură de metil	$3{,}9 \cdot 10^{12}$	43,0	− 1
Nitrometan	$4{,}1 \cdot 10^{13}$	50,6	2
Para-acetaldehidă	$1{,}3 \cdot 10^{15}$	44,2	10
Diciclopentadienă	$1{,}0 \cdot 10^{13}$	33,7	0
Anhidridă acetică	$1{,}0 \cdot 10^{12}$	34,5	− 4
Bromură de benzol	$1{,}0 \cdot 10^{13}$	50,5	1
1-Butenă	$5{,}0 \cdot 10^{12}$	63,0	− 1
Clorură de etil	$1{,}6 \cdot 10^{14}$	59,5	6
Clorură de t-butil	$2{,}5 \cdot 10^{12}$	41,4	− 2
Azotat de etil	$6{,}3 \cdot 10^{15}$	39,5	14
Izomerizări			
trans-Dicloretilenă → *cis*	$4{,}9 \cdot 10^{12}$	41,9	− 1
cis-Stilben → *trans*	$6{,}0 \cdot 10^{12}$	42,8	− 1
cis-Cinamat de metil → *trans*	$3{,}5 \cdot 10^{10}$	41,6	−11
Acid metil-cinamic → acid metil-fumaric	$6{,}8 \cdot 10^{5}$	26,5	−32
Ester dimetil-maleic → ester dimetil-fumaric	$1{,}3 \cdot 10^{5}$	26,5	−36
Ciclopropan → propilenă	$1{,}5 \cdot 10^{15}$	65	11

În evaluarea entropiilor de activare ΔS^* s-a atribuit coeficientului de transmisie χ o valoare egală cu unitatea. Pentru reacțiile al căror factor preexponențial se apropie de 10^{13}, această simplificare este plauzibilă. În unele cazuri însă factorul A este cuprins între 10^5 și 10^{10}. Aceste valori reduse sînt uneori datorate unor coeficienți de transmisie mici, din motivele

[1] A. A. Frost, R. G. Pearson, „Kinetics and Mechanism," New York, London, 1956, p. 104.

arătate mai sus. Alteori însă procesul de activare poate fi însoțit de o descreștere apreciabilă de entropie. Spre exemplu, la descompunerea metiliden-diacetatului sau a altor esteri de formula generală $RCH(CO_2R)_2$, entropia de activare este de — 10 pînă la — 20 u. e. În aceste reacții, complexul activat poate conține mai multe legături decît molecula inițială de reactant:



Trei grade de rotație internă din starea inițială au devenit vibrații în starea activă. În urma mai marii restrîngeri de mișcare în complexul activat decît în molecula de reactant, procesul este însoțit de o descreștere de entropie.

La alte reacții de ordinul întîi, factorii preexponențiali au valori anormal de mari, cuprinse între 10^{14} și 10^{16}. Așa este descompunerea azometanului, paraacetaldehidei, a azotatului de etil, izomerizarea ciclopropanului și altele. Faptul este atribuit unor considerabile valori pozitive ale entropiei de activare, cuprinse între 10 și 20 u. e. Steel și Laidler [1]) raportează creșterea entropiilor la slăbirea unor vibrații din complexul activat, la care se adaugă rotația liberă a radicalilor din starea activă.

Hinshelwood și Stubbs [2]) au încercat să degajeze reacții monomoleculare din reacții complexe, cum sînt reacțiile de piroliză a parafinelor normale. Hidrocarburile liniare cu catenă mai lungă decît a etanului se descompun la încălzire pentru a da inițial o olefină și o parafină cu catena scurtă. Spre exemplu, pentanul normal dă inițial următoarele reacții:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 + CH_4$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH - CH_3 + CH_3 - CH_3$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH_2 + CH_3 - CH_2 - CH_3$$

în care predomină prima reacție față de a doua și aceasta față de a treia. Produșii primari pot reacționa, rezultînd o reacție totală foarte complicată. Vitezele inițiale pot fi însă determinate, extrapolînd panta curbei presiune-timp pînă la timpul zero. Produșii de reacție inhibă descompunerea parafinei originare și curba completă presiune-timp are formă sigmoidă.

Influența gazelor străine asupra vitezei reacțiilor monomoleculare în domeniul presiunilor mici pot furniza informații prețioase privind procesele de transfer de energie. Deoarece activarea moleculelor se efectuează prin ciocnire, gazele străine previn scăderea constantelor de viteză cînd

---

[1]) C. Steel, K. J. Laidler, *J. Chem. Phys.*, 34, 1827 (1931); J. K. Laidler, „Chemical Kinetics", London, 1965, p. 167.

[2]) F. J. Stubbs, C. N. Hinshelwood, *Disc. Faraday Soc.*, 10, 129 (1951).

presiunea parțială a reactantului se micșorează. O moleculă străină X contribuie la activarea moleculelor reactantului prin procesul :

$$A + X \underset{k'_{-1}}{\overset{k'_1}{\rightleftarrows}} A^* + X$$

care se desfășoară paralel cu procesul :

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^* + A$$

Reacția chimică fiind :

$$A^* \xrightarrow{k_2} \text{Produși}$$

se obține $[A^*]$ din următoarea ecuație pentru starea staționară :

$$k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] + k'_1[A][X] - k'_{-1}[A^*][X] - k_2[A^*] = 0 \qquad \text{(VIII, 1—9)}$$

în care cantitățile [A], [X] ... reprezintă concentrații momentane. Rezolvînd în raport cu $[A^*]$, se obține :

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2 + k'_1[A][X]}{k_2 + k_{-1}[A] + k'_{-1}[X]} \qquad \text{(VIII, 1—10)}$$

Deci :

$$v = k_2 \frac{k_1[A]^2 + k'_1[A][X]}{k_2 + k_{-1}[A] + k'_{-1}[X]} \qquad \text{(VIII, 1—11)}$$

Determinînd viteza la diferite concentrații [A] și [X] se poate deduce valoarea raportului $\frac{k'_1}{k_1}$ care poate fi privit ca expresie a eficacității relative cu care A și X transferă energie reactantului A. În tabloul VIII—2 sînt

TABLOUL VIII – 2

Eficiența unor molecule în transferul de energie în reacții monomoleculare [1])

Reactant	Descompunerea F_2O(250°C)	Descompunerea N_2O(653°C)	Descompunerea azometanului (310°C)	Izomerizarea ciclopropanului (492°C)	Disocierea ciclobutanului (448°C)
	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
He	0,40	0,66	0,07	0,05	0,07
Ne	—	0,47	—	—	0,12
Ar	0,82	0,20	—	0,07	0,21
N_2	1,01	0,24	0,21	0,07	0,21
H_2O	—	1,50	0,46	0,7	0,44
CH_4	—	—	0,20	0,24	0,38
$C_6H_5CH_3$	—	—	—	1,10	1,12

[1]) K. J. Laidler, op. cit., p. 171.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

date valorile acestui raport pentru cîteva gaze străine. Reacțiile ciclopropanului și ciclobutanului sînt fără îndoială elementare și datele corespunzătoare sînt cele mai sigure. Din tablou rezultă o comportare similară a azometanului, ciclopropanului și ciclobutanului. Gazele inerte se dovedesc relativ ineficiente. Transferul de energie crește cu complexitatea moleculelor gazului străin, pentru a atinge o eficiență maximă, apropiată de unitate.

Una din cele mai importante aplicații ale teoriei complexului activat la reacțiile monomoleculare a efectuat Marcus [1]). Teoria lui Marcus dezvoltă o formulare a teoriei RRK utilizînd metoda complexului activat în versiune cuantică. În felul acesta este îndepărtat parametrul utilizat în teoria RRK, iar teoria se poate aplica și în condițiile în care efectele cuantice devin apreciabile.

Pentru dezvoltarea teoriei, Marcus utilizează următoarea schemă pentru o reacție monomoleculară :

$$A + M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A^* + M$$

$$A^* \xrightarrow{k_a} A^+$$

$$A^+ \longrightarrow \text{Produși}$$

în care A^* reprezintă o moleculă activă de reactant, iar A^+ complexul activat. Activarea și dezactivarea este mijlocită de un al treilea corp M care poate fi și A. Constantele de viteză sînt funcție de energia moleculelor active A^*. Se presupune că fiecare moleculă activă este distribuită la întîmplare între configurațiile supuse conservării energiei și momentului unghiular, iar gradele de libertate ale moleculei active sînt clasificate în „active", „adiabatice", ori „inactive" după rolul lor în transferul intermolecular de energie. Gradele de libertate „adiabatice" sînt presupuse a rămînea într-o stare cuantică dată pe durata descompunerii moleculei și deci nu contribuie cu multă energie la ruperea legăturii. Din conservarea momentului unghiular rezultă că cele două grade de libertate pentru rotație, cu momente de inerție mai mari, sînt aproximativ adiabatice. Din gradele „inactive" de libertate, se presupune că energia este transferată, la legătura care se rupe, numai cînd molecula este în starea de tranziție și A^* trebuie să posede o energie E mai mare decît suma dintre energia de activare și energia „nefixă" a modurilor „inactive". Prin energie „nefixă" se înțelege energia care nu conține energia „fixă", care este energia de zero.

Probabilitatea ca A^* să se afle în configurația critică A^+ este apoi calculată prin metode mecanico-statistice. Nivelele de energie ale complexului A^+ sînt tratate cuanto-mecanic, ca nivele ale reactantului A^* care nu sînt nivele ale moleculei A. Pentru simplificarea calculelor se presupune că numărul nivelelor de energie pentru un anumit domeniu de energie din A^* poate fi calculat clasic, deoarece energia implicată este relativ mare. Un factor de frecvență ponderat, care descrie trecerea peste suprafața de energie potențială și caracterizează complexul activat, este apoi multiplicat cu probabilitatea ca A^* să aibă configurația A^+; se obține astfel constanta de viteză k_a în funcție de energia moleculelor active :

$$k_a = \frac{P_1^+}{P_1}\frac{P_R^+}{h}\frac{1}{\left(\frac{r}{2}\right)!}\sum_{E_a^+ < E^+}\left\{\frac{[(E^+ - E_v^+)/RT]^{\frac{r}{2}} P(E_v^+)}{N^*(E_a - E^+ + E_0)}\right\}, \qquad \text{(VIII, 1–12)}$$

[1]) R. A. Marcus, O. K. Rice, *J. Phys. and Colloid. Chem.*, 55, 894 (1951); R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 20, 359 (1952); C.H. Bamford, C. F. H. Tipper, op. cit., 2, p. 271.

unde : P_1^+, P_1 sînt funcţiile de partiţie ale rotaţiilor adiabatice ale complexului A^+ şi reactantului A ; P_R^+ este funcţia de partiţie a celor r rotaţii active ale complexului A^+ ; E^+ este energia „nefixă" a complexului A^+ ; L_v^+ este diferenţa dintre energia de zero a lui A^+ şi energia sa din nivelul vibraţional v ; aceasta este degenerat de gradul $P(E_v^+)$; E_0 este energia de zero a reactantului A ; E_a este diferenţa dintre energia reactantului A şi a complexului A^+, în stările lor cele mai joase ; N este numărul stărilor de energie pe unitatea de energie a modurilor active din A^+, la energia stabilită.

Presupunînd că fracţiunea din molecule care nu au suficientă energie pentru a reacţiona este chiar valoarea de echilibru la oricare presiune, tratarea concentraţiei [A] prin metoda stărilor staţionare duce la următoarea expresie a constantei de viteză a unei reacţii monomoleculare :

$$k' = \frac{kT}{h}\,\frac{P_1^+\,P_R^+}{P_1\,P_2}\,\frac{e^{-\frac{E_a}{RT}}}{\left(\frac{r}{2}\right)!}\int_0^\infty \frac{[(E^+ - E_v^+)]^{r/2}\;P(E_v^+)\;e^{-\frac{E^+}{RT}}}{1+\frac{k_a}{k_2}P}\,d\,\frac{E^+}{RT}\,, \qquad \text{(VIII, 1—13)}$$

care, la presiuni ridicate, devine :

$$k^\infty = \frac{kT}{h}\,\frac{P_1^+\,P_2^+}{P_1\,P_2}\,e^{-\frac{E_a}{RT}}\,, \qquad \text{(VIII, 1—14)}$$

unde P_2^+ şi P_2 sînt funcţiile de partiţie ale tuturor modurilor active din A^+ şi A. Acest rezultat este echivalent cu ecuaţia (VIII, 1—3). Tratarea cuanto-mecanică a nivelelor de energie se manifestă în ecuaţiile (VIII, 1—13) şi (VIII, 1—14) prin prezenţa funcţiilor de partiţie cuanto-mecanice P_2 şi P_2^+ şi prin degenerarea $P(E_v^+)$.

Reducînd forma cuantică a teoriei la limita sa clasică, Wieder şi Marcus [1]) au arătat că ecuaţiile (VIII, 1—12) şi (VIII, 1—13) se reduc la aproximaţia clasică Kassel. Sînt de reţinut două importante rezultate particulare : raportul dintre constantele de viteză evaluate prin teoria clasică şi cuantică la presiuni mari şi la presiuni mici, cînd $p \to 0$. Pentru presiuni mari rezultă :

$$\frac{k_\infty^c}{k_\infty^q} = \left(\frac{Q_2^+}{Q_2}\right)\Big/\left(\frac{Q_2^+}{Q_2}\right)^q. \qquad \text{(VIII, 1—15)}$$

Exponenţii c şi q se referă la mărimi clasice şi cuantice ; Q_2^+ şi Q_2 corespund funcţiilor de partiţie P_2^+, P_2 dar în raport cu energia potenţială minimă şi nu cu starea fundamentală de vibraţie. Pentru presiuni foarte mici se obţine raportul :

$$\frac{k^c}{k^q} = \frac{Q_2^q}{Q_2^c}\,\frac{e^{-\frac{E_0^+}{RT}}}{(1+E_0^+/U)^{s+\frac{1}{2}f_{\text{lin}}-1}}\,, \qquad \text{(VIII, 1—16)}$$

[1]) G. M. Wieder, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1835 (1962).

în care E_0^+ este energia de zero a complexului activat A^+, iar U este diferența dintre energia potențială a ultimei configurații nestabile a lui A^+ și cea mai stabilă configurație a reactantului A; s reprezintă numărul de oscilatori, iar t rotațiile active ale moleculei A^*.

2. REACȚII BIMOLECULARE

În § I, 3, reacțiile bimoleculare au fost împărțite în două grupe: reacții bimoleculare cu participare de atomi sau radicali și reacții de schimb între două molecule. La acestea mai poate fi adăugată grupa reacțiilor bimoleculare între atomi, fără participarea unei a treia particule care să preia energia dubleților rezultați din ciocnirile interatomice. În ordine logică vom începe cu această din urmă grupă de reacții.

Pentru o reacție bimoleculară între atomii A, B:

$$A + B \rightleftarrows A \ldots B \rightarrow AB$$

constanta de viteză este dată de expresia:

$$k_2 = \chi i_n \frac{g^*_{AB}}{g_A g_B} \frac{kT}{h} \frac{\left(\frac{2\pi (m_A + m_B) kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I^*_{AB} kT}{\sigma^*_{AB} h^2}}{\left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right)^{3/2}}, \qquad \text{(VIII, 2—1)}$$

care, în urma simplificărilor, ia forma:

$$k_2 = \chi i_n \frac{g^*_{AB}}{g_A g_B} 2^{3/2} (\pi k T)^{1/2} \left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right)^{3/2} \frac{I^*_{AB}}{\sigma^*_{AB}}. \qquad \text{(VIII, 2—2)}$$

Deoarece A și B sînt atomi, le revin numai funcții de partiție translaționale. Funcția de partiție pentru complexul activat conține și termenul pentru energia rotațională. Singurul grad de libertate vibrațională al complexului activat, este aici înlocuit prin translația pe coordonata de descompunere. Energia de activare a reacției dintre atomi fiind nulă, termenul $e^{-\frac{E_0}{RT}}$ lipsește din ecuațiile de sus. Momentul de inerție I^*_{AB} este egal cu produsul μr^2_{AB}, μ fiind masa redusă a complexului activat. Mărimile g și i_n reprezintă ponderile statistice ale spinului electronic și nuclear, iar σ^*_{AB} indicele de simetrie al complexului A...B. Factorul i_n este egal cu schimbarea raportului orto-para în urma reacției.

Spre exemplu, pentru reacția:

$$H + H = H_2$$

factorul spinului nuclear i este egal cu unitatea, deoarece echilibrul orto-para se stabileşte totdeauna în sistem. Ponderile statistice g_A, g_B sînt egale cu 2 pentru fiecare atom de hidrogen, iar g^*_{AB} pentru complexul activat poate fi egalat cu unitatea ca şi pentru molecula H_2. Complexul activat fiind asimilabil cu o moleculă biatomică simetrică, numărul de simetrie σ^*_{AB} este egal cu 2. Introducînd în ecuaţia (VIII, 2—2) aceste date şi constantele fizice corespunzătoare, rezultă ($T \sim 300°K$):

$$k_2 = \chi \times 2{,}78 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \qquad \text{(VIII, 2—3)}$$

Deoarece nu există o metodă de determinare directă a coeficientului de transmisie, sîntem avizaţi la o evaluare aproximativă indirectă. În acest scop să observăm că viaţa medie a unei molecule de hidrogen, excitată vibraţional, este de o secundă. Frecvenţa de vibraţie a oscilatorului echivalent fiind 10^{14}s^{-1}, probabilitatea ca o moleculă formată din doi atomi de hidrogen să nu se disocieze este 10^{-14}; acelaşi ordin de mărime, 10^{-14}, poate fi atribuit şi coeficientului de transmisie χ. Constanta de viteză a reacţiei de combinare a atomilor de hidrogen se reduce astfel la $3 \text{ cm}^3 \cdot \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Numai dacă molecula de hidrogen iniţial formată este descărcată de surplusul de energie, provenită din combinare, prin ciocnire cu o a treia moleculă, ea poate fi stabilizată, aşa cum s-a arătat în § VI. 2. În acest caz, constanta de viteză se apropie de valoarea care ar corespunde la $\chi \sim 1$.

Tratarea combinării a doi atomi poate fi extinsă la tratarea reacţiei de combinare a *doi radicali liberi*, cum ar fi:

$$2\ CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

Distanţa dintre centrele celor doi radicali din complexul activat este suficient de mare pentru ca gradele de libertate pentru rotaţie şi vibraţie să nu difere de gradele de libertate corespunzătoare din radicalii liberi. Energie de activare, în înţelesul propriu al cuvîntului, probabil nu există. La distanţa care separă radicalii, asocierea lor în complexul activat este datorată forţelor atractive de polarizare, cărora li se opune forţa centrifugă de rotaţie a celor doi radicali, echivalenţi cu doi atomi. Cei doi radicali din complexul activat se comportă astfel ca un rotator biatomic a cărui energie este:

$$\varepsilon_{rot} = \frac{h^2}{8\,\pi^2\,\mu\,r^2} J\,(J+1), \qquad \text{(VIII, 2—4)}$$

unde μ este masa redusă a rotatorului, r distanţa care separă radicalii, iar J numărul cuantic de rotaţie. Funcţia de partiţie a rotatorului este dată de expresia [1]):

$$Z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2\,J+1)\ e^{-\frac{\varepsilon_{rot}}{kT}}.$$

[1]) Vol. II, 1, ecuaţia (VII, 3—6).

Separînd starea pentru care $J = 0$, expresia devine :

$$Z_{\text{rot.}} = 1 + \sum_{J=1}^{\infty} (2J + 1)\, e^{-\frac{\varepsilon_{\text{rot.}}}{kT}}. \qquad \text{(VIII, 2—5)}$$

În urma acestor considerații, se poate scrie pentru constanta de viteză :

$$k_2 = \chi \frac{kT}{h} \frac{\left(\frac{2\pi m^{*} kT}{h^2}\right)^{3/2}}{\left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right)^{3/2}} \frac{\left[1 + \sum_{J=1}^{\infty}(2J+1)\, e^{-\frac{\varepsilon_{\text{rot.}}}{kT}}\right]}{\sigma^{*}}, \qquad \text{(VIII, 2—6)}$$

unde m_A, m_B și m^{*} sînt masele radicalilor și complexului activat, iar σ^{*} este numărul de simetrie al acestuia din urmă. Evaluarea energiei $\varepsilon_{\text{rot.}}$ și însumarea din (VIII, 2—6) comportă calcule mai dezvoltate [1]). O valoare aproximativă a constantei k_2 se poate obține însă utilizînd pentru funcțiile de partiție datele din tabloul VII—1. Punînd $Z_{\text{trans.}} = 10^{26}$, $Z_{\text{rot.}} = 10^{2}$, $\frac{kT}{h} = 10^{13}$ și admițînd că $\chi \sim 1$, rezultă :

$$k_2 \sim 10^{-11}\ \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

valoare apropiată de $2 \cdot 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, obținută printr-un calcul exact, pentru formarea etanului din 2 radicali CH_3, la temperatura de 873°K.

Cu mult mai numeroase și mai amănunțit studiate sînt reacțiile de forma :

$$A + BC \rightleftarrows A \ldots B \ldots C \rightarrow AB + C$$

dintre un atom sau radical A (în starea electronică fundamentală) și o moleculă stabilă BC, prin care un atom din moleculă este transferat speciei active A. Aceste reacții chimice sînt numite *reacții metatetice*. Dacă BC este o moleculă biatomică, constanta de viteză a reacției este

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{g_{ABC}}{g_A g_{BC}} \times$$

$$\times \frac{\left(\frac{2\pi m^{*} kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_{ABC} kT}{\sigma_{ABC} h^2} \prod^{3}\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{ABC}}{kT}}\right)^{-1}}{\left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_{BC} kT}{\sigma_{BC} h^2}\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{BC}}{kT}}\right)^{-1}} e^{-\frac{E_0}{RT}},$$

---

[1]) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, op. cit., p. 132, 221, 260—261.

care după simplificarea termenilor devine :

$$k = \chi \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2}(kT)^{1/2}} \frac{g_{ABC}}{g_A g_{BC}} \left(\frac{M}{m_A(m_B + m_C)}\right)^{3/2} \frac{I_{ABC}\,\sigma_{BC}}{I_{BC}\,\sigma_{ABC}} \times$$

$$\times \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{BC}}{kT}}\right)}{\prod^{3}\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{ABC}}{kT}}\right)} e^{-\frac{E_0}{kT}} \qquad \text{(VIII, 2—7)}$$

unde M reprezintă suma maselor atomice $m_A + m_B + m_C$; indicii ABC şi BC aplicaţi la degenerările g, momentele de inerţie I, numerele de simetrie σ şi frecvenţele de vibraţie ν se referă la complexul activat ABC şi la molecula BC. Frecvenţa ν_{BC} este frecvenţa oscilatorului armonic cu care poate fi asimilată molecula BC; Cele trei frecvenţe ν_{ABC} ale complexului activat (asimilat cu o moleculă liniară) sînt reprezentate printr-o frecvenţă de alungire ν_s şi o frecvenţă de încovoiere ν_Φ, dublu degenerată. Deci:

$$\frac{1 - e^{-\frac{h\nu_{BC}}{kT}}}{\prod^{3}\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{ABC}}{kT}}\right)} = \frac{1 - e^{-\frac{h\nu_{BC}}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}\right)\left(1 - e^{-\frac{h\nu_\Phi}{kT}}\right)^2}. \qquad \text{(VIII, 2—8)}$$

Cu ajutorul ecuaţiei (IV, 3—3), energia E_0 poate fi înlocuită prin energia clasică E_c, cînd se obţine :

$$e^{-\frac{E_0}{RT}} = \frac{e^{\frac{1}{2}\frac{h\nu_{BC}}{kT}}}{e^{\frac{1}{2}\frac{h\nu_s}{kT}}\left(e^{\frac{1}{2}\frac{h\nu_\Phi}{kT}}\right)^2} e^{-\frac{E_c}{RT}}. \qquad \text{(VIII, 2—9)}$$

Din ultimele două relaţii rezultă :

$$\frac{1 - e^{-\frac{h\nu_{BC}}{kT}}}{\prod^{3}\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{ABC}}{kT}}\right)} e^{-\frac{E_0}{RT}} =$$

$$= \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_{BC}}{kT}}\right) e^{\frac{1}{2}\frac{h\nu_{BC}}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}\right) e^{\frac{1}{2}\frac{h\nu_s}{kT}}\left(1 - e^{-\frac{h\nu_\Phi}{kT}}\right)^2 \left(e^{\frac{1}{2}\frac{h\nu_\Phi}{kT}}\right)^2} e^{-\frac{E_c}{RT}} =$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$= \frac{e^{\frac{1}{2}\frac{h\nu_{BC}}{kT}} - e^{-\frac{1}{2}\frac{h\nu_{BC}}{kT}}}{\left(e^{\frac{1}{2}\frac{h\nu_s}{kT}} - e^{-\frac{1}{2}\frac{h\nu_s}{kT}}\right)\left(e^{\frac{1}{2}\frac{h\nu_\Phi}{kT}} - e^{-\frac{1}{2}\frac{h\nu_\Phi}{kT}}\right)^2} e^{-\frac{E_c}{RT}} =$$

$$= \frac{\sin h \frac{1}{2}\frac{h\nu_{BC}}{kT}}{4 \sin h \frac{1}{2}\frac{h\nu_s}{kT}\left(\sin h \frac{1}{2}\frac{h\nu_\Phi}{kT}\right)^2} e^{-\frac{E_c}{RT}}.$$

Constanta de viteză ia astfel forma:

$$k = \chi \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2}(kT)^{1/2}} \frac{g_{ABC}}{g_A g_{BC}} \left(\frac{M}{m_A(m_B + m_C)}\right)^{3/2} \frac{I_{ABC}\,\sigma_{BC}}{I_{BC}\,\sigma_{ABC}} \times$$

(VIII, 2—10)

$$\times \frac{\sin h \frac{1}{2}\frac{h\nu_{BC}}{kT}}{4 \sin h \frac{1}{2}\frac{h\nu_s}{kT}\left(\sin h \frac{1}{2}\frac{h\nu_\Phi}{kT}\right)^2} \cdot e^{-\frac{E_c}{RT}}$$

Momentul de inerţie I_{BC} este dat de relaţia:

$$I_{BC} = \frac{m_B\, m_C}{m_B + m_C}(r_0)^2_{BC}, \qquad \text{(VIII, 2—11)}$$

$(r_0)_{BC}$ fiind distanţa de echilibru dintre atomii B, C din molecula BC. Momentul de inerţie I_{ABC} este dat de o relaţie mai complicată:

$$I_{ABC} = \frac{1}{M}[m_A(m_B + m_C)]\, r^2_{AB} + 2\, m_A\, m_B\, r_{AB}\, r_{BC} + m_C(m_A + m_B) r^2_{BC},$$

(VIII, 2—12)

în care r_{AB}, r_{BC} sînt distanţele dintre atomii A, B şi B, C din complexul activat.

Reacţiile metatetice pot fi împărţite în două mari grupe: reacţii în care A este un atom şi reacţii în care A este un radical. Din primul grup menţionăm în primul rînd reacţiile de forma:

$$H + RH \rightarrow H_2 + R$$

care au loc cu transfer de hidrogen. Cele mai multe aplicaţii s-au făcut la procesul de conversie orto-para a hidrogenului [1]):

$$H + o\text{-}H_2 \rightarrow p\text{-}H_2 + H$$

[1]) D. G. Truhlar, R. E. Wyatt, *Annual Rev. of Phys. Chem.*, 27, 1 (1976). Se prezintă o privire istorică cuprinzătoare despre cinetica complexului.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și a izotopului său :

$$D + p\text{-}D_2 \rightarrow o\text{-}D_2 + D$$

Pentru conversia orto-para a hidrogenului, constanta de viteză din ecuațiile (VIII, 2—7) și (VIII, 2—10) trebuie înmulțită cu un factor i_n, egal cu $\frac{1}{4}$. În adevăr, la echilibru, raportul dintre concentrațiile o-H_2 și p-H_2 este egal cu 3/1. De aici urmează că viteza reacției $H + p\text{-}H_2 = o\text{-}H_2 + H$ este de trei ori mai mare decît a reacției opuse. Suma vitezelor celor două procese ar da valoarea vitezei de reacție dacă n-ar exista schimbare în raportul orto-para, adică i_n ar fi unitate. Deci, în conversia para-orto $i_n = \frac{3}{4}$ iar în conversia orto-para $i_n = \frac{1}{4}$. În conversia orto-para a deuteriului, raportul orto-para este egal cu 2/1. Deci $i_n = \frac{2}{3}$ pentru conversia para-orto și 1/3 pentru conversia orto-para.

Datele necesare pentru evaluarea constantelor de viteză ale ecuațiilor $H+H_2$ și $D+D_2$, sînt inserate în tabloul VIII—3. Masele m_A, m_B, m_C precum și distanțele $(r_0)_{BC}$, r_{AB}, r_{BC} fiind cunoscute pentru cei doi izotopi, din formulele (VIII, 2—11) și (VIII, 2—12) se pot deduce momentele de inerție I_{BC} și I_{ABC}. Frecvențele ν_{BC} sînt cunoscute din date spectroscopice, iar ν_s și ν_Φ pot fi evaluate din suprafețele de energie potențială și din

TABLOUL VIII — 3

Date pentru reacțiile $H + H_2$ *și* $D + D_2$

Reacția	$(r_0)_{BC}$, Å	r_{AB}, Å	r_{BC}, Å	ν_{BC}, cm^{-1}	ν_s, cm^{-1}	ν_Φ, cm^{-1}	E_c, kcal	$k \cdot 10^{-12}$, la 1 000°K	
								exper.	calc.
$H + H_2$	0,74	1,354	0,753	4415,6	3621	564	7,63	2,2	1,5
$D + D_2$	0,74	1,354	0,753	3124,1	2558	468	7,63	1,2	0,76

ecuațiile din teoria vibrațiilor [1]), în care constantele de forță sînt comune tuturor moleculelor izotope.

Ponderea statistică electronică g_A a hidrogenului atomic este egală cu 2 și a moleculei de hidrogen, cu unitatea. Se admite că $g_{ABC} = 2$ așa că $\frac{g_{ABC}}{g_A g_{BC}} = 1$. Numărul de simetrie σ_{BC} este egal cu 2 atît pentru H_2 cît și pentru D_2, pe cînd $\sigma_{ABC} = 1$. Din suprafețele de energie potențială rezultă de asemenea [2]) că pentru reacțiile $H+H_2$ și $D+D_2$, coeficientul de transmisie este $\frac{1}{2}$.

În ultimele două coloane sînt date valorile constantelor de viteză (în $cm^3 \cdot moli^{-1} \cdot s^{-1}$) măsurate experimental și cele calculate cu ajutorul

[1]) Vol. I, 2, § XXVIII, p. 490 și următoare.
[2]) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, op. cit., p. 207.

ecuației (VIII, 2—10) în urma introducerii mărimilor corespunzătoare evaluate din datele menționate mai înainte. Avînd în vedere aproximațiile utilizate, concordanța dintre valorile experimentale și calculate poate fi considerată ca excelentă.

Alte reacții metatetice cu transfer de hidrogen :

$$H + RH \rightarrow H_2 + R$$

au loc cu participarea unei hidrocarburi RH. Dintre acestea, reacția :

$$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$$

dintre metan și hidrogenul atomic prezintă o însemnătate deosebită pentru chimia hidrocarburilor. Suprafața corespunzătoare de energie potențială este reprezentată în figura VIII—1. A fost calculată în ipoteza că atomul

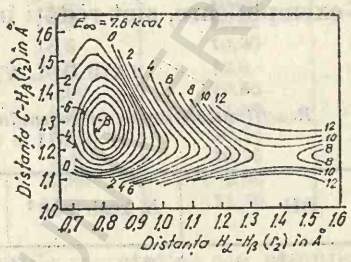


Fig. VIII—1. — Suprafața de energie potențială pentru reacția H + CH_4.

de hidrogen se apropie de molecula de metan în direcția unei legături C—H, și atribuind cîte un electron radicalului CH_3 și atomilor H_α, H_β : fig. VIII — 2. Dînd valoare minimă energiei în raport cu unghiul ϑ

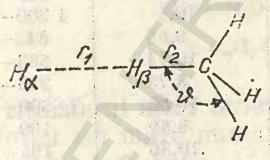


Fig. VIII—2. — Modelul reacției H + CH_4.

pentru fiecare valoare r_1 și r_2 se poate trasa o suprafață de energie potențială în funcție numai de aceste coordonate. Caracteristică pentru diagrama din figura VIII — 1 este apariția unui bazin pe culmea trecătorii. Deoarece partea sa inferioară este cu 8 kcal mai jos decît nivelul reactanților H + CH_4, apariția unui complex activat stabil H — H — CH_3 devine posibilă. Descompunerea acestuia în CH_4 și H ar cere o energie de activare de circa 17 kcal, diferența dintre partea inferioară a depresiunii care corespunde complexului CH_5 și vîrful cadrului peste care el ar trebui să treacă înainte de a intra în valea paralelă cu coordonata H_α — H_β. Complexul activat are dimensiunile : $r_1 = 1{,}40$ Å, $r_2 = 1{,}17$ Å și $\vartheta = 105°$.

Relativa stabilitate a complexului CH_3 — H — H poate explica scăderea vitezei de conversie a orto-hidrogenului în para-hidrogen în prezența metanului. Astfel, la 238°C, metanul pare a reduce concentrația

hidrogenului atomic la 1/8 din valoarea pe care o are în absența hidrocarburii. Se poate presupune că metanul are rol de catalizator în recombinarea atomilor de hidrogen, grație reacției :

$$H + CH_4 = CH_3 - H - H$$

urmată de una din reacțiile :

$$CH_3 - H - H + H = CH_4 + H_2$$

sau :

$$2\ CH_3 - H - H = 2\ CH_4 + H_2$$

Acțiunea metanului atinge un maxim la 280°C, temperatură dincolo de care, ea începe să scadă. Legătura dintre metan și hidrogen fiind slabă, la temperaturi ridicate, complexul se disociază și concentrația hidrogenului atomic crește.

Reacții metatetice cu transfer de hidrogen rezultă de asemenea din acțiunea atomilor de hidrogen asupra alcoolilor, aminelor, hidracizilor etc. Pentru exemplificare, sînt redați în tabloul VIII—4, parametrii cine-

TABLOUL VIII — 4

Reacții metatetice ale hidrogenului, cu transfer de hidrogen:
$H + RH = H_2 + R$

RH	E, kcal. mol^{-1}	log A, l·mol^{-1}·s^{-1}	Domeniul de temp., °K
H_2	7,6	10,64	450— 750
D_2	9,4	10,69	450— 750
CH_4	11,9	11,10	372—1 790
C_2H_6	9,1	10,89	290— 509
$CH_2 = CH_2$	6,0	10,8	1 400
C_6H_6	8,7	10,31	883— 963
$C_6H_5CH_3$	6,0	10,5	1 200—1 700
C_2H_5OH	6,9	9,65	843— 943
n $C_3H_7NH_2$	8,0	10,14	883— 963
$(CH_3)_3SiH$	2,3	8,73	295— 555
H_2O	18,4	10,83	300—2 000
H_2S	1,7	9,89	190— 464
HCl	3,5	10,36	195— 497
HBr	2,2	10,79	1 105—1 284
HI	0,7	10,70	667— 738

tici, pentru cîteva reacții metatetice [1]) din această clasă : energia de activare E și logaritmul factorului preexponențial A. În ultima coloană sînt indicate intervalele de temperatură în care datele își păstrează valabilitatea.

O altă grupă importantă de reacții metatetice cu transfer de hidrogen pot fi reprezentate prin schema :

$$X + RH \rightarrow HX + R$$

[1]) Pentru date și indicații bibliografice complete : C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, op. cit., vol. 18 ; p. 39. Capitolul 2, întocmit de J. A. Kerr.
V. N. Kondratiev, „Konstantii skoresti gazofaznih reakții", Moskva, 1970, p. 9—253.

în care X este un atom de halogen (F, Cl, Br, I) iar RH poate fi H_2, o hidrocarbură, amină etc. . . . Cîteva exemple de astfel de reacții, împreună cu parametrii corespunzători, sînt date în tabloul VIII — 5, întocmit în același mod ca și tabloul precedent.

TABLOUL VIII — 5

Reacții metatetice cu transfer de hidrogen, de forma [1]:
$X + RH \rightarrow HX + R$, $X = F, Cl, Br, I$

Reacția	E, kcal · mol^{-1}	log A, l · mol^{-1} · s^{-1}	Intervalul de temp., °K
$F + H_2 \rightarrow HF + H$	2,47	10,69	253— 348
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	5,5	10,92	273—1 071
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	19,7	11,43	500—1 700
$I + H_2 \rightarrow HI + H$	33,5	11,20	667— 800
$F + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$	1,85	10,60	253— 348
$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$	3,9	10,42	293— 484
$Br + CH_4 \rightarrow HBr + CH_3$	18,6	10,90	869— 500
$I + CH_4 \rightarrow HI + CH_3$	35,0	12,0	548— 618
$F + (CH_3)_3CH \rightarrow HF + (CH_3)_3C$	0,00	10,65	213— 293
$Cl + (CH_3)_3CH \rightarrow HCl + (CH_3)_3C$	0,80	11,09	145— 373
$F + CH_3Cl \rightarrow HF + CH_2Cl$	1,10	10,14	250— 348
$Cl + CH_3Cl \rightarrow HCl + CH_2Cl$	3,40	10,76	298— 484
$Br + CH_3Cl \rightarrow HBr + CH_2Cl$	9,80	9,36	420— 455
$I + CH_3I \rightarrow HI + CH_2I$	31,2	11,40	604

Mai puțin numeroase sînt reacțiile metatetice ale atomilor halogeni de tipul :

$$F + Cl_2 \rightarrow FCl + Cl$$

$$Cl + CNCl \rightarrow Cl_2 + CN$$

$$Br + N_2O \rightarrow BrO + N_2$$

$$I + C_6H_5I \rightarrow I_2 + C_6H_5$$

în care are loc transferul altor atomi decît de hidrogen.

A fost studiat un mare număr de reacții metatetice ale atomilor de sodiu și potasiu [2], de forma :

$$Me + RX \rightarrow MeX + R, \quad Me = Na, K$$

cu transfer de halogen ($X = F, Cl, Br, I$)[3]. Sînt reacții rapide ale căror constante de viteză, la temperaturi de circa 500°K, sînt cuprinse între 10^5 și 10^{12} l · mol^{-1} · s^{-1}.

Sînt de asemenea disponibile date cinetice privitoare la un mare număr de reacții metatetice cu participare de radicali :

$$R + R'M \rightarrow RM + R'$$

---

[1] C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, op. cit., vol. 18, p. 45—53.
[2] V. N. Kondratiev, op. cit., p. 40—52.
[3] V. N. Kondratiev, op. cit., p. 121—237; C.H. Bamford, C. F. H. Tipper, op. cit., p. 58—87.

Cele mai frecvente sînt reacțiile radicalilor hidrocarbonici, cu extracție de hidrogen. Spre exemplu:

$$C_2H_5 + (CH_3)_2NH \rightarrow C_2H_6 + (CH_3)_2N$$

Literatura cea mai bogată se referă la reacțiile radicalului [1]) CH_3:

$$CH_3 + RH \rightarrow CH_4 + R\cdot$$

în tabloul VIII — 6 sînt redate cîteva exemple de reacții ale radicalului CH_3, atît cu extracție de hidrogen cît și din alți atomi. Parametri cinetici comparabili prezintă și reacțiile metatetice ale radicalilor C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11} și radicalilor aromatici C_6H_5, $C_6H_5CH_2$.

Dintre reacțiile metatetice ale radicalilor de forma CX_3(X=F, Cl), cu transfer de hidrogen, cele mai numeroase implică radicalul CF_3:

$$CF_3 + RH \rightarrow CF_3H + R$$

Reacțiile radicalilor hidroxil OH au un rol important în chimia combustiei:

$$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$$

Se caracterizează prin energii de activare reduse, cuprinse între 0,2 și 5,3 kcal. Aceleași caracteristici prezintă reacțiile metatetice ale radicalului triclorsilil de forma:

$$SiCl_3 + RX \rightarrow XSiCl_3 + R$$

TABLOUL VIII — 6

Reacții metatetice ale radicalului metil

Reacția	E, cal·mol^{-1}	log A l·mol^{-1}·s^{-1}	Intervalul de temp., °K
Reacții cu transfer de hidrogen			
$CH_3 + CH_4 \rightarrow CH_4 + CH_3$	14,9	9,00	473—673
$CH_3 + \text{ciclo-}C_3H_6 \rightarrow CH_4 + \text{ciclo-}C_3H_5$	12,9	9,18	521—677
$CH_3 + C_6H_5CH_3 \rightarrow CH_4 + C_6H_5CH_2$	9,2	8,4	432—543
$CH_3 + CH_3CH_2NH_2 \rightarrow CH_4 + CH_3CH_2NH$	6,5	6,9	383—453
$CH_3 + CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3OCH_2$	10,0	8,62	373—473
$CH_3 + HBr \rightarrow CH_4 + Br$	2,9	8,95	413
$CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + HO$	20,0	9,65	—
$CH_3 + H_2S \rightarrow CH_4 + SH$	2,9	7,7	372—444
$CH_3 + SiHCl_3 \rightarrow CH_4 + SiCl_3$	4,3	7,83	333—443
$CH_3 + Sn(CH_3)_4 \rightarrow CH_4 + Sn(CH_3)_2CH_2$	8,1	8,07	298—423
Reacții cu transferul altor atomi			
$CH_3 + CCl_4 \rightarrow CH_3Cl + CCl_3$	12,9	10,4	363—418
$CH_3 + CBr_4 \rightarrow CH_3Br + CBr_3$	7,9	11,2	363—417
$CH_3 + CF_3I \rightarrow CH_3I + CF_3$	7,5	10,8	363—418
$CH_3 + CF_3Br \rightarrow CH_3Br + CF_3$	12,5	10,3	363—418
$CH_3 + I_2 \rightarrow CH_3I + I$	1,5	10,0	533—589

[1]) O listă cuprinzătoare de reacții ale radicalului CH_3 este dată de asemenea de S. W. Benosn, op. cit., p. 296—298.

Reacţiile radicalilor amino, dimpotrivă, au energii de activare în general mari : 10 — 25 kcal.

Reacţiile bimoleculare de schimb între molecule sînt cu mult mai puţin numeroase decît reacţiile metatetice. În tabloul VIII — 7 sînt date exemple de reacţii din această categorie şi parametrii cinetici corespunză-

TABLOUL VIII — 7

Reacţii bimoleculare între molecule stabile [1])

Reacţia	E, kcal·mol^{-1}	A, cm^3·mol^{-1}·s^{-1}	ΔS^*, u. e.
$H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI$	40,0	$1 \cdot 10^{14}$	2
$2\ HI \rightarrow H_2 + I_2$	44,0	$6 \cdot 10^{13}$	0
$HI + RI \rightarrow RH + I_2$			
$R = CH_3$	33,4	$1{,}6 \cdot 10^{15}$	8
$= C_2H_5$	29,8	$4 \cdot 10^{14}$	5
$= n\ C_3H_7$	29,2	$1 \cdot 10^{14}$	2
$2\ NOCl \rightarrow 2\ NO + Cl_2$	24,0	$9 \cdot 10^{12}$	— 3
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	2,5	$8 \cdot 10^{11}$	— 8
Dimerizări			
Etilenă	37,7	$7{,}1 \cdot 10^{10}$	—12
Propilenă	38,0	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	—15
Izobutilenă	43,0	$2 \cdot 10^{12}$	— 6
1,3-Butadienă	25,3	$4{,}7 \cdot 10^{10}$	—13
2-Izopren	28,9	$5{,}3 \cdot 10^{11}$	— 8
1,3-Pentadienă	26,0	$3{,}5 \cdot 10^{10}$	—14
Ciclopentadienă	14,9	$8{,}5 \cdot 10^{7}$	—26
Reacţii de adiţie			
Izobutilenă + HBr	22,5	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	—15
Izobutilenă + HCl	28,8	$1 \cdot 10^{11}$	—12
Reacţii Diels—Alder			
Butadienă + acroleină	19,7	$1{,}5 \cdot 10^{9}$	—20
Izopren + acroleină	18,7	$1 \cdot 10^{9}$	—21
Butadienă + aldehidă crotonică	22,0	$9 \cdot 10^{8}$	—21
Ciclopentadienă + „ „	15,2	$1 \cdot 10^{9}$	—21

tori. Dintre acestea, reacţia de formare a acidului iodhidric constituind exemplul clasic de reacţie bimoleculară, va fi analizată mai mănunţit. Introducînd indicii 1 şi 2 pentru mărimile care se referă la moleculele de hidrogen şi de iod, constanta de viteză, după teoria complexului activat, este dată de relaţia :

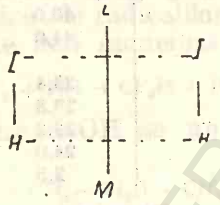
$$k_2 = \chi \frac{kT}{h} \times$$

$$\times \frac{\left(\frac{2\pi \overset{*}{m} kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\pi^{1/2}}{\overset{*}{\sigma}} \left(\frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_y kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2}\right)^{1/2}}{\left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_1 kT}{\sigma_1 h^2} \frac{8\pi^2 I_2 kT}{\sigma_2 h^2}} \times$$

[1]) A. A. Frost, R. G. Pearson, op. cit., p. 101.

$$\times \frac{\prod_{i}^{5}\left(1-e^{-\frac{h\nu_i^*}{kT}}\right)^{-1}}{\left(1-e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}\right)^{-1}\left(1-e^{-\frac{h\nu_2}{kT}}\right)^{-1}} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \qquad \text{(VIII, 2—13)}$$

în care $\sigma^* = 4$, iar $\sigma_1 = \sigma_2 = 2$. Atribuind complexului activat configurația plană :



cu un plan de simetrie, H. Eyring și Altar [1]) au evaluat cele 6 frecvențe ν_i^*. Pentru caracterizarea configurației sînt suficiente datele : $r_{H-H} = 0{,}97$ Å, $r_{H-I} = 1{,}75$ Å, $r_{I-I} = 2{,}95$ Å. Aducînd o ușoară ajustare frecvențelor ν_i^* și utilizînd valoarea experimentală pentru energia de activare, se obțin următoarele rezultate pentru constanta de viteză :

Temp., °K	k_2, $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	
	calculat	experimental
575	0,132	0,245
781	1 340	950

Concordanța dintre valorile calculate și experimentale este satisfăcătoare dar ajustarea frecvențelor micșorează valoarea teoretică a rezultatelor.

Considerată multă vreme ca reacție bimoleculară tipică, implicînd un complex activat cu 4 centre, reacția dintre H_2 și I_2 s-a dovedit a decurge parțial (10 % la 360°C și 27 % la 465°C) printr-un proces la care participă atomi liberi [2]). Au loc simultan reacțiile :

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI \qquad (1)$$

$$2\ HI \rightarrow H_2 + I_2 \qquad (2)$$

$$I_2 \rightarrow 2\ I \qquad (3)$$

$$I + H_2 \rightarrow HI + I \qquad (4)$$

---

[1]) W. Altar, H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, *4*, 661 (1936).

[2]) J. H. Sullivan, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1292 (1959) ; **36**, 1925 (1962) ; **39**, 3001 (1963) ; **46**, 73 (1967) ; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **11**, 37 (1960) ; Capitolul întocmit de J. G. Calvert ; C. H. Bamford și C. F. H. Tipper, op. cit., p. 51 ; Capitolul întocmit de A. Kerr.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$H + HI \rightarrow H_2 + I \quad (5)$$

$$H + I_2 \rightarrow HI + I \quad (6)$$

$$I + HI \rightarrow I_2 + H \quad (7)$$

Datele experimentale conduc la rezultatele :

$$\log \frac{k_1}{T^{1/2}} = 12{,}78 - \frac{40{,}7 \text{ (kcal)}}{4{,}575\ T},$$

$$\log \frac{k_4}{T^{1/2}} = 12{,}75 - \frac{33{,}4 \text{ kcal}}{4{,}575\ T},$$

$\frac{k_5}{k_6} = 0{,}07$, 0,080, 0,117 și 0,123 la temperaturile de 360, 394, 437 și respectiv 465°C. Viteza de formare și de descompunere a acidului iodhidric este rezultanta acestor procese paralele.

3. REACȚII TRIMOLECULARE

Din § VI,2 a rezultat că teoria reacțiilor chimice prin ciocniri intermoleculare nu poate aborda cu succes reacțiile trimoleculare. Pentru reacțiile trimoleculare la care participă oxidul azotic :

$$2\,NO + X_2 \rightarrow 2\,NOX,\ X_2 = H_2,\ O_2,\ Cl_2,\ Br_2$$

teoria complexului activat oferă o explicație mai satisfăcătoare. În adevăr, formînd expresia constantei de viteză, se obține, conform acestei teorii :

$$k_3 = \chi \frac{kT}{h} \frac{\overset{*}{g}}{g_i} \times$$

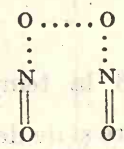
$$\times \frac{\left(\frac{2\pi \overset{*}{m} k\,T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\pi^{1/2}}{\overset{*}{\sigma}} \left(\frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_y kT}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2}\right)^{1/2}}{\overset{3}{\prod}\left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2}\right)^{3/2} \overset{3}{\prod}\left(\frac{8\pi^2 I_i kT}{\sigma_i h^2}\right)} \times$$

$$\times \frac{\overset{11}{\prod}\left(1 - e^{-\frac{\overset{*}{h\nu_i}}{kT}}\right)^{-1}}{\overset{3}{\prod}\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad \text{(VIII, 3—1)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\overset{*}{g}$ și g_i sînt multiplicitățile electronice ale complexului activat și stărilor inițiale, iar $\overset{*}{\sigma}$ și σ_i sînt numerele de simetrie corespunzătoare. Indicii i se referă la starea inițială și la complexul activat. Chiar utilizînd valorile aproximative ale funcțiilor de partiție din tabloul VII — 1, se calculează un factor preexponențial mai apropiat de valoarea sa experimentală decît după teoria ciocnirilor intermoleculare. Astfel, punînd $Z_{tr} \sim 10^{27}$, $Z_{rot.} \sim 10^2$ și $Z_{vibr.} \sim 10^1$, rezultă $A \sim 10^4$ l^2 · mol^{-2}·s^{-1}; valoarea experimentală este cuprinsă între $10^3 — 10^4$ l^2 · mol^{-2} · s^{-1}.

Pentru a calcula mai exact constanta de viteză este necesară în primul rînd cunoașterea configurației complexului. În cazul reacției dintre NO și O_2 se admite configurația :



ceea ce necesită o ușoară modificare a expresiei (VIII, 3—1), pentru a da posibilitatea unei rotații libere în jurul legăturii O···O. Atunci una dintre vibrațiile complexului activat urmează să fie înlocuită prin expresia :

$$\left(\frac{8\pi^3 I_D kT}{h^2}\right)^{1/2},$$

în care I_D este momentul de inerție în raport cu legătura menționată. Prin această înlocuire termenul $T^{7/2}$ de la numitor se înlocuiește prin T^3. Introducînd valorile constantelor universale și exprimînd ponderile moleculare în grame și momentele de inerție în g — Å^2 pe mol, constanta de viteză (pentru $\chi = 1$), în cm^6 · mol^{-2} · s^{-1}, devine :

$$k_3 = 1{,}6\cdot 10^{19}\frac{\overset{*}{g}}{g_i}\left(\frac{M}{\prod M_i}\right)^{3/2}\frac{(\overset{*}{I_x}\overset{*}{I_y}\overset{*}{I_z})^{1/2} I_D^{1/2}}{\overset{*}{\sigma}\, T^3 \prod^{3}\frac{I_i}{\sigma_i}}\,\frac{\prod^{10}\left(1-e^{-\frac{\overset{*}{h\nu_i}}{kT}}\right)^{-1}}{\prod^{3}\left(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}}\,e^{-\frac{E_0}{RT}}. \qquad \text{(VIII, 3—2)}$$

Frecvențele de vibrație ale complexului activat pot fi asimilate și chiar egalate cu ale compusului N_2O_4. La temperaturile ridicate de reacție (80—660°K), contribuția frecvențelor mai mari decît 900 cm^{-1} este egală cu unitatea ; totodată frecvența cea mai mică este înlocuită prin rotația internă din complex. Rămîn astfel de atribuit complexului activat următoarele 7 frecvențe de vibrație : 283, 380, 500, 600, 752, 813 și 815 cm^{-1}. Frecvențele de vibrație ale oxigenului și oxidului azotic sînt așa de mari că funcțiile de partiție corespunzătoare nu diferă sensibil de unitate. În urma acestor considerații, logaritmînd expresia (VIII, 3—2) se poate obține :

$$\ln k + 3\ln T - \ln \prod^{7}\left(1-e^{-\frac{\overset{*}{h\nu_j}}{kT}}\right)^{-1} = \ln \text{ const.} - \frac{E_0}{RT}. \qquad \text{(VIII, 3—3)}$$

Reprezentînd deci expresia din stînga egalității în funcție de $\frac{1}{T}$ rezultă o dreaptă a cărei pantă este $-\frac{E_0}{R}$ (fig. VIII — 3). Energia de activare este deci, foarte mică sau nulă.

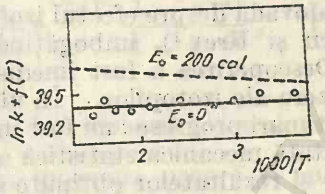


Fig. VIII—3. — Deducerea energiei de activare a reacției 2 NO + O_2.

Momentele de inerție ale reactanților pot fi deduse din date spectroscopice. Pentru complexul activat sînt admise următoarele distanțe: N = ϑ și ϑ — ϑ, 1,22 respectiv 1,32 Å; N — ϑ, 5 Å ca și H — H din complexul activat format la combinarea atomilor de hidrogen. Rotația liberă în jurul legăturii ϑ — ϑ avînd influența redusă asupra momentelor principale de inerție, complexul activat a fost tratat ca moleculă rigidă. Numărul de simetrie al oxigenului și complexului activat este egal cu 2 în fiecare caz, pe cînd al oxidului azotic este egal cu 1. După introducerea momentelor de inerție și a ponderilor moleculare în (VIII, 3—2), rezultă:

$$k = \frac{3{,}2 \cdot 10^{17}}{T^3} \frac{\overset{*}{g}}{g_i} \prod^{7} \left(1 - e^{-\frac{\overset{*}{h\nu_j}}{kT}}\right)^{-1} \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}. \qquad \text{(VIII, 3—4)}$$

Energia de activare E_0 a fost contată egală cu zero.

Dînd raportului $\frac{\overset{*}{g}}{g_i}$ valoarea [1]) 1/7,2 și introducînd frecvențele de vibrație date mai sus, se obțin rezultatele din tabloul VIII — 8. Concordanța dintre valorile calculate și datele experimentale este satisfăcătoare.

Reacția dintre oxidul azotic și clor se tratează în mod asemănător. Reprezentînd însă funcția (VIII, 3 — 3) în raport cu $\frac{1}{T}$ se obține o energie de activare egală cu 4,8 kcal · mol^{-1}. Concordanța dintre valorile calculate și datele experimentale, obținute pentru constanta de viteză, este mai puțin bună.

TABLOUL VIII — 8

Constantele de viteză pentru reacția: (2 NO + O_2)

T, °K	$k \cdot 10^{-9}$, $l^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	
	calc.	exper.
80	86,0	41,8
143	16,2	20,2
228	5,3	10,1
300	3,3	7,1
413	2,2	4,0
564	2,0	2,8
613	2,1	2,8
662	2,0	2,9

[1]) Pentru evaluarea raportului: S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, op. cit., p. 278.

Datele experimentale existente pentru reacţia dintre NO şi Br_2 nu sînt suficient de exacte pentru evaluarea energiei de activare E_0 şi a constantelor de viteză.

4. EFECTE IZOTOPICE ÎN CINETICA GAZELOR

Prima dovadă despre efectul izotopic în cinetica chimică a fost adusă de Washburn şi Urey [1]), îmbogăţind apa în deuteriu, prin electroliza acesteia [2]). Descoperirea a fost imediat explicată [3]) prin diferenţa dintre energiile de zero ale izotopilor. În ultimele decenii, studiul efectelor izotopice a făcut mari progrese : au fost introduse noi tehnici experimentale şi a fost dezvoltată mecanica statistică a moleculelor izotope. Recapitularea cunoştinţelor şi rezultatelor obţinute despre efectele izotopice în cinetica chimică a putut forma conţinutul unei lucrări de sinteză [4]), devenită acum clasică.

Efectele izotopice în cinetica chimică au fost abordate cu succes în cadrul teoriei complexului activat. Pentru o reacţie chimică de forma :

$$A + B + C + \ldots \rightleftarrows \overset{*}{M} \rightarrow \text{Produşi}$$

să caracterizăm, prin indicii 1 şi 2, mărimile cinetice obţinute cînd reactanţii sînt formaţi din molecule care conţin respectiv două specii izotope. Aplicînd teoria complexului activat, se obţine imediat :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\chi_1}{\chi_2} \frac{\overset{*}{F}_1}{\overset{*}{F}_2} \frac{F_{A_2} F_{B_2} \cdots}{F_{A_1} F_{B_1} \cdots}. \qquad \text{(VIII, 4—1)}$$

Suprafeţele de energie potenţială fiind aproape identice pentru reactanţii izotopi, energiile de activare se simplifică şi problema determinării raportului dintre cele două constante cinetice se reduce la evaluarea raportului dintre funcţiile de partiţie ale izotopilor. Coeficienţii de transmisie pot fi consideraţi momentan, egali între ei.

Raportul funcţiilor de partiţie pentru molecule neliniare de gaz, poate fi scris sub forma :

$$\frac{F_2}{F_1} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{I_{A_2} I_{B_2} I_{C_2}}{I_{A_1} I_{B_1} I_{C_1}}\right)^{1/2} \prod^{3n-6} e^{\frac{hc(\nu_{1i} - \nu_{2i})}{2kT}} \frac{\left(1 - e^{-\frac{hc\,\nu_{1i}}{kT}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{hc\,\nu_{2i}}{kT}}\right)}, \qquad \text{(VIII, 4—2)}$$

unde M reprezintă greutăţi moleculare, I_A, I_B, I_C sînt momentele de inerţie în raport cu cele trei axe principale de rotaţie iar ν, vibraţiile normale

---

[1]) E. R. Washburn, H. C. Urey, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **18**, 496 (1932).
[2]) Vol. I, 1, p. 89.
[3]) H. Eyring, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **19**, 78 (1933).
[4]) „Advances in Chemical Physics", vol. I, New York, 1958, p. 15. Capitolul întocmit de J. Bigeleisen şi M. Wolfsberg, după care ne-am ghidat la redactarea acestui subcapitol.

ale moleculelor, exprimate în număr de unde; σ_1 și σ_2 reprezintă, ca de obicei, numerele de simetrie ale celor două molecule. În expresia energiei de vibrație a fost introdusă și energia de zero, de la care provine exponențiala în $(\nu_{1i} - \nu_{2i})$. Aplicînd ecuației (VIII, 4—2) regula produsului a lui Teller — Redlich [1]), aceasta devine :

$$\prod_j^n \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} \frac{\sigma_2 F_2}{\sigma_1 F_1} = \prod^{3n-6} \frac{u_{2i}}{u_{1i}} e^{\frac{u_{1i}-u_{2i}}{2}} \frac{1 - e^{-u_{1i}}}{1 - e^{-u_{2i}}}, \qquad \text{(VIII, 4—3)}$$

m fiind masele atomilor constituenți din molecule, iar $u_i = \frac{h c \nu_i}{kT}$. Presupunînd că indicele 1 se referă la molecula ușoară și punînd $u_{1i} = u_{2i} + \Delta u_i$, ecuația precedentă se poate scrie sub forma :

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f = \prod_j^n \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} \frac{\sigma_2 F_2}{\sigma_1 F_1} = \prod^{3n-6} \frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} e^{\frac{\Delta u_i}{2}} \frac{(1 - e^{-(u_i+\Delta u_i)})}{(1 - e^{-u_i})}, \qquad \text{(VIII, 4—4)}$$

unde u_i se referă la frecvența moleculei grele. Pentru molecule liniare, $3n - 6$ urmează să fie înlocuit prin $3n - 5$.

Dacă $\Delta u \ll 1$ (ceea ce, pentru temperaturi ridicate este valabil pentru izotopii tuturor elementelor, cu excepția izotopilor hidrogenului), se poate scrie succesiv :

$$\frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta u_i}{u_i}} = 1 - \frac{\Delta u_i}{u_i}; \; e^{\frac{\Delta u_i}{2}} = 1 + \frac{\Delta u_i}{2},$$

$$\frac{1 - e^{-(u_i+\Delta u_i)}}{1 - e^{-u_i}} = \frac{e^{u_i}(1 - e^{-(u_i+\Delta u_i)})}{e^{u_i} - 1} = \frac{e^{u_i} - e^{-\Delta u_i}}{e^{u_i} - 1} = \frac{e^{u_i} - 1 + \Delta u_i}{e^{u_i} - 1} = 1 + \frac{\Delta u_i}{e^{u_i} - 1}.$$

Deci :

$$\frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} e^{\frac{\Delta u_i}{2}} \frac{1 - e^{-(u_i+\Delta u_i)}}{1 - e^{-u_i}} = \left(1 - \frac{\Delta u_i}{u_i}\right)\left(1 + \frac{\Delta u_i}{2}\right)\left(1 + \frac{\Delta u_i}{e^{u_i} - 1}\right) =$$

$$= 1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} + \frac{1}{e^{u_i} - 1}\right)\Delta u_i.$$

Punînd :

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} + \frac{1}{e^{u_i} - 1} = G(u_i),$$

[1]) Enunțul regulii este dat în Apendice V.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

expresia (VIII, 4—4) devine :

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f = \prod^{3n-6} [1 + G(u_i)\,\Delta u_i] \sim 1 + \sum_i^{3n-6} G(u_i)\,\Delta u_i. \qquad \text{(VIII, 4—5)}$$

Aducînd la același numitor în expresia mărimii G :

$$G(u_i) = \frac{u_i(e^{u_i} - 1) - 2(e^{u_i} - 1) + 2u_i}{2u_i(e^{u_i} - 1)},$$

dezvoltînd exponențialele în serie de puteri și făcînd reducerile de termeni, rezultă :

$$G(u_i) = \frac{\frac{u_i^3}{6} + \frac{u_i^4}{12} + \ldots}{2\left(u_i^2 + \frac{u_i^3}{2} + \ldots\right)} = \frac{u_i}{12} + \ldots$$

Termenul principal din dezvoltare fiind $\frac{u_i}{12}$, cînd u_i și Δu_i au valori mici, (VIII, 4 — 5) ia forma :

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f = 1 + \sum_i^{3n-6} \frac{u_i}{12} \Delta u_i. \qquad \text{(VIII, 4—6)}$$

Înlocuind mărimea u_i prin $\frac{u_{1i} + u_{2i}}{2}$, de care nu diferă sensibil, și variația Δu_i prin valoarea sa, (VIII, 4—6) devine :

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f = 1 + \sum_i^{3n-6} \frac{u_{1i}^2 - u_{2i}^2}{24}. \qquad \text{(VIII, 4—7)}$$

În legătură cu regula sumei, rezultă [1] :

$$4\pi^2 \sum_i^{3n-6} (\nu_{1i}^2 - \nu_{2i}^2) = \sum_j^{3n} \left(\frac{1}{m_{1j}} - \frac{1}{m_{2j}}\right) a_{jj}, \qquad \text{(VIII, 4—8)}$$

unde a_{jj} este constanta de forță diagonală, iar m_j masa atomului j. Exprimînd energia potențială în coordonate carteziene, se obține [2] :

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f = 1 + \frac{1}{24}\left(\frac{hc}{2\pi kT}\right)^2 \sum_j^{3n} \left(\frac{1}{m_{1j}} - \frac{1}{m_{2j}}\right) a_{jj}. \qquad \text{(VIII, 4—9)}$$

[1] L. M. Sverdlov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.*, **78**, 1115 (1953) ; J. C. Decius, E. B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1409 (1951).
[2] J. Biegeleisen, op cit., p. 21.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd mărimea γ_i, definită prin relația:

$$\gamma_i = 12\frac{G(u_i)}{u_i}, \qquad \text{(VIII, 4—10)}$$

ecuația (VIII, 4—5) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f = 1 + \sum_i^{3n-6} \gamma_i \frac{u_i}{12} \Delta u_i = 1 + \sum_i^{3n-6} \gamma_i \frac{u_{1i}^2 - u_{2i}^2}{24}. \qquad \text{(VIII, 4—11)}$$

Din figura VIII—4 se vede că γ_i nu descrește repede cu u_i. Este atunci avantajos să se înlocuiască γ_i prin valoarea sa medie $\bar{\gamma}$.

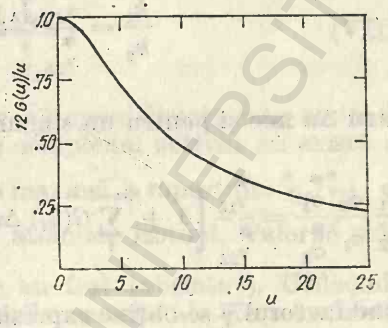


Fig. VIII—4. — 12 G(u)/u în funcție de u.

Astfel, ecuația (VIII, 4—9) devine:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f \sim 1 + \frac{1}{24}\left(\frac{hc}{2\pi kT}\right)^2 \bar{\gamma} \sum_j^{3n} \left(\frac{1}{m_{1j}} - \frac{1}{m_{2j}}\right) a_{jj}. \qquad \text{(VIII, 4—12)}$$

Raportul $\frac{\overset{*}{F}_2}{\overset{*}{F}_1}$ se evaluează pe aceeași cale ca și ecuația (VIII, 4—4).

Se obține:

$$\prod_j^n \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} \frac{\overset{*}{\sigma}_2}{\overset{*}{\sigma}_1} \frac{\overset{*}{F}_2}{\overset{*}{F}_1} = \prod_i^{3n-6} \frac{\overset{*}{u}_{2i}}{\overset{*}{u}_{1i}} \prod_i^{3n-7} e^{\frac{\overset{*}{\Delta u_i}}{2}} \frac{(1 - e^{-\overset{*}{u}_{1i}})}{(1 - e^{-\overset{*}{u}_{2i}})}. \qquad \text{(VIII, 4—13)}$$

Gradul de libertate după coordonata de descompunere lipsește în produsul al doilea. Din cele $3n - 6$ frecvențe din primul produs, cea care corespunde coordonatei de reacție nu este o vibrație reală deoarece gradul de libertate respectiv nu se referă la o legătură chimică. Această unică vibrație, considerată ca mod de descompunere, va fi notată prin $\overset{*}{u}_L$. Astfel, se poate scrie:

$$\prod_j^n \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} \frac{\overset{*}{\sigma}_2}{\overset{*}{\sigma}_1} \frac{\overset{*}{F}_2}{\overset{*}{F}_1} = \frac{\overset{*}{\nu}_{2L}}{\overset{*}{\nu}_{1L}} \prod_i^{3n-7} \frac{\overset{*}{u}_{2i}}{\overset{*}{u}_{1i}} e^{\frac{\overset{*}{\Delta u_i}}{2}} \frac{(1 - e^{-\overset{*}{u}_{1i}})}{(1 - e^{-\overset{*}{u}_{2i}})}. \qquad \text{(VIII, 4—14)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Produsul din partea dreaptă a egalității are aceeași formă ca acela din (VIII, 4 — 4) dar pentru $3n - 7$ vibrații; îl vom nota prin $\overset{*}{f}$. Atunci:

$$\prod_j^n \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} \frac{\overset{*}{\sigma_2}}{\overset{*}{\sigma_1}} \frac{\overset{*}{F_2}}{\overset{*}{F_1}} = \frac{\overset{*}{\nu_{2L}}}{\overset{*}{\nu_{1L}}} \overset{*}{f}. \qquad \text{(VIII, 4—15)}$$

Scriind expresii asemănătoare pentru rapoartele celorlalte funcții de partiție și formînd raportul $\frac{k_1}{k_2}$, se obține expresia:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\overset{*}{\nu_{1L}}}{\overset{*}{\nu_{2L}}} \frac{f_A f_B \cdots}{\overset{*}{f}}, \qquad \text{(VIII, 4—16)}$$

care, pentru Δu mic și pentru un singur reactant izotop, ia forma:

$$\frac{k_1}{k_2} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{\overset{*}{\sigma_1}}{\overset{*}{\sigma_2}} = \frac{\overset{*}{\nu_{1L}}}{\overset{*}{\nu_{2L}}} \left[1 + \sum_i^{3n-6} G(u_i)\, \Delta u_i - \sum_i^{3n-7} \overset{*}{G}(u_i)\, \Delta \overset{*}{u}_i\right]. \qquad \text{(VIII, 4—17)}$$

Introducînd factorul $\bar{\gamma}$ se obține expresia echivalentă:

$$\frac{k_1}{k_2} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{\overset{*}{\sigma_1}}{\overset{*}{\sigma_2}} = \frac{\overset{*}{\nu_{1L}}}{\overset{*}{\nu_{2L}}} \left[1 + \frac{\bar{\gamma}}{24} \left(\frac{hc}{2\pi kT}\right)^2 \sum_j^{3n} \left(\frac{1}{m_{1j}} - \frac{1}{m_{2j}}\right) a_{jj} - \right.$$

$$\left. - \frac{\overset{*}{\gamma}}{24} \left(\frac{hc}{2\pi kT}\right)^2 \sum_j^{3n} \left(\frac{1}{m_{1j}} - \frac{1}{m_{2j}}\right) \overset{*}{a}_{jj}\right].$$

Dacă $\bar{\gamma} = \overset{*}{\gamma}$, rezultă formula simplă:

$$\frac{k_1}{k_2} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{\overset{*}{\sigma_1}}{\overset{*}{\sigma_2}} = \frac{\overset{*}{\nu_{1L}}}{\overset{*}{\nu_{2L}}} \left[1 + \frac{\bar{\gamma}}{24} \sum_j^{3n} \left(\frac{1}{m_{1j}} - \frac{1}{m_{2j}}\right) (a_{jj} - \overset{*}{a}_{jj})\right]. \qquad \text{(VIII, 4—18)}$$

Rezultatele obținute mai înainte permit să se prevadă unele efecte izotopice generale. Dacă continuăm să notăm cu indicii 1 și 2 izotopul ușor și izotopul greu, atunci $\nu_{1L} \geqslant \nu_{2L}$. Totodată $G(u)$ și Δu sînt pozitive, iar $\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f$ este totdeauna mai mare decît unitatea. Cum, în general, legătura este mai puternică între moleculele reactanților decît în complexul activat, rezultă, din ecuațiile (VIII, 4—16) și (VIII, 4—17), că $k_1 > k_2$. Cazurile în care reactanții izotopi sînt atomi, $G(u)\,\Delta u$ are valoare nulă și $k_1 = k_2$.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cînd pentru izotopul ușor $k_1 < k_2$, se produce așa-numitul *efect izotopic invers*. Cum în aceste cazuri $\frac{k_1}{k_2} < 1$, din (VIII, 4—16) rezultă :

$$\overset{*}{f} > \frac{\overset{*}{\nu}_{1L}}{\overset{*}{\nu}_{2L}} f_A f_B. \qquad \text{(VIII, 4—19)}$$

Este condiția necesară pentru apariția efectelor izotopice inverse. Cînd reactanții izotopi sînt atomi, $f_A = f_B = 1$ și condiția devine :

$$\overset{*}{f} > \frac{\overset{*}{\nu}_{1L}}{\overset{*}{\nu}_{2L}}. \qquad \text{(VIII, 4—20)}$$

Pentru aproximarea efectelor izotopice directe vom omite indicii de simetrie σ și vom presupune că în complexul activat nu există efect izotopic, adică $\overset{*}{f} = 1$. Atunci, valoarea maximă a raportului $\overset{*}{\nu}_{1L}/\overset{*}{\nu}_{2L}$ este egală cu $\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{1/2}$, m_1 și m_2 fiind masele atomilor izotopi. Valorile mărimilor f pentru diferitele specii izotopice au fost tabelate [1]). Utilizînd valorile mărimilor f, se pot aproxima valorile maxime ale efectelor izotopice. În tabloul VIII—9 sînt date rapoartele dintre constantele de viteză ale cîtorva elemente izotope care participă la reacțiile în gaze [2]). Valorile maxime ale efectelor izotopice inverse pot fi calculate punînd $f = 1$, pentru reactanți. Raportul $\overset{*}{\nu}_{1L}/\overset{*}{\nu}_{2L}$ poate fi egalat cu unitatea, care reprezintă valoarea sa minimă. Valorile maxime $\overset{*}{f}$ sînt aproximate luînd valorile pentru moleculele normale, puternic legate. Aceste valori maxime pot fi obținute din tabloul VIII — 10, împărțind prin rădăcina pătrată a raportului dintre masele izotopului greu și ușor [3]). Așa cum rezultă din acest tablou efectele izotopice secundare pot fi destul de mari. De menționat că atunci cînd un izotop ocupă mai multe poziții în moleculă (spre exemplu C — D_3 față de C — H_3), este de așteptat un efect proporțional mai mare.

TABLOUL VIII—9

Rapoartele constantelor de viteză, la 25°C

Izotopul stabil	Izotopul	$\frac{k_1}{k_2}\ \frac{\sigma_2}{\sigma_1}\ \frac{\overset{*}{\sigma}_1}{\overset{*}{\sigma}_2}$
^{1}H	^{2}H	18
^{1}H	^{3}H	60
^{12}C	^{13}C	1,25
^{12}C	^{14}C	1,50
^{14}N	^{15}N	1,14
^{14}N	^{13}N	1,14
^{16}O	^{18}O	1,19
^{19}F	^{18}F	1,25
Cl (natural)	^{36}Cl	1,03
Cl (natural)	Cl	1,14
^{127}I	^{133}I	1,02

[1]) S. Z. Roginski, „Theoretical Basis of the Isotopic Method of the Study of Chemical Reaktions", Akad. Nauk SSSR, Moskwa, 1956, p. 551—587.
[2]) J. Biegeleisen, M. Wolfsberg, op. cit., p. 27.
[3]) J. Biegeleisen, M. Wolfsberg, op. cit., p. 23.

Efecte izotopice apreciabile pot fi constatate la înlocuirea unui atom de hidrogen printr-un atom de deuteriu sau tritiu. Pentru celelalte

TABLOUL VIII — 10

Efectele izotopice secundare, la 25°C

Substituția izotopică	Legătura	Efectul izotopic regulat	Efectul izotopic invers
D, H	C — H	1,74	0,46
T, H	C — H	2,20	0,33
D, H	O — H	2,02	0,37
T, H	O — H	2,74	0,24
^{13}C, ^{12}C	C — C	1,012	0,983
^{14}C, ^{12}C	C — C	1,023	0,968

elemente, efectele izotopice sînt mici. Pentru reacțiile

$$RH + H \rightarrow R + H_2$$

$$RH + D \rightarrow R + DH$$

ecuația (VIII, 4—16) în care $f_A = f_B = 1$, iar $\overset{*}{f}$ nu diferă sensibil de f_A, devine:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\overset{*}{\nu}_H}{\overset{*}{\nu}_D} = \sqrt{\frac{M_{D_2}}{MH_2}} = \sqrt{2}.$$

Reacția dintre clor Cl_2 și formele izotope ale hidrogenului H_2 a fost amănunțit studiată de Biegeleisen și Wolfsberg [1]). Au fost considerate două complexe activate de forma H_3Cl, un complex liniar și un altul triunghiular. Frecvențele simetrice de alungire au fost evaluate, pentru ambele structuri, din măsurătorile lui Jones [2]). Utilizînd aceste valori și date termodinamice corespunzătoare, ei au calculat constanta relativă de viteză a reacției dintre Cl_2 și H_2, D_2, HD și I/T ca funcție de temperatură. Rezultatele obținute concordă cu datele experimentale.

Boato, Careri, Cimino, Molinari și Volpi [3]) au restudiat reacția

$$H_2 + D_2 \rightarrow 2\,HD$$

și au dedus noi valori pentru alte reacții izotopice. Concordanța dintre valorile teoretice și datele experimentale este foarte bună, într-un domeniu larg de temperatură.

5. EFECTE TUNEL

În mecanica clasică, probabilitatea ca o particulă să escaladeze o barieră de energie este nulă dacă particula are o energie mai mică decît înălțimea barierei și egală cu unitatea dacă posedă o energie superioară.

---

[1]) J. Biegeleisen, M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1535 (1955); op. cit., p. 53—61.

[2]) W. M. Jones, *J. Chem. Phys.*, **19**, 78 (1951).

[3]) G. Boato, G. Careri, A. Cimino, E. Molinari, G. G. Volpi, *J. Chem. Phys.*, **24**, 783 (1956).

În mecanica cuantică însă există o probabilitate finită ca particule cu energie mai mică decît înălțimea barierei să apară de cealaltă parte a acesteia. Fenomenul este denumit *efect tunel* sau de străpungere a barierei. Probabilitatea de străpungere depinde de forma și înălțimea barierei și atinge valori importante pentru particule ușoare, cum sînt electronii [1]). Pentru protoni și deuteroni efectul este mai redus iar pentru particule mai grele, ele este disparent. În general, efectul tunel crește odată cu coborîrea temperaturii.

Reacțiile în care se produce străpungerea barierei de potențial au viteză mai mare decît cea așteptată după înălțimea barierei și crește cînd temperatura scade. În figura VIII — 5 este dată dependența $\log k - \frac{1}{T}$ în absența și în prezența efectului tunel. Deviația acestei dependențe de la

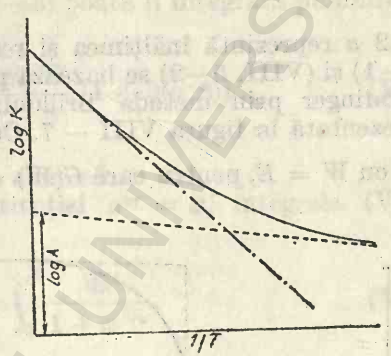


Fig. VIII—5. — Log k în funcție de $\frac{1}{T}$. Deviația de la liniaritate datorită efectului tunel.

liniaritate are ca urmare micșorarea factorului A din ecuația lui Arrhenius, dedus din date experimentale, obținute la temperaturi coborîte. Deviații de acest fel pot fi observate ușor la unele reacții în soluții; la reacțiile în gaze, fenomenul este mai greu accesibil observației.

Pentru tratarea cantitativă, efectul tunel poate fi redus la o problemă unidimensională, așa cum rezultă din figura VIII — 6. O particulă de masă și energie dată, se deplasează pe coordonata de reacție. Dacă W este energia

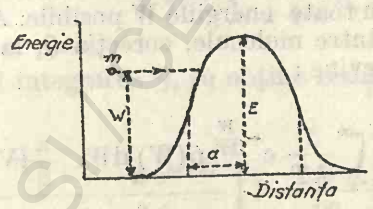


Fig. VIII—6. — Bariera clasică de potențial.

particulei, *permeabilitatea barierei* $G(W)$, adică probabilitatea ca particula să traverseze bariera va depinde nu numai de înălțimea ei și de forma acesteia. Deoarece nu se cunoaște amănunțit forma suprafeței de energie potențială în jurul complexului activat, se poate aproxima bariera reală

[1]) Vol. I, 1, p. 287.

printr-o parabolă, aşa cum se vede în figura VIII — 6. Ipoteza barierei parabolice este comparabilă cu aproximarea vibraţiilor prin oscilatori armonici. Permeabilitatea barierei, pentru o particulă de energie W este dată de relaţiile :

$$G(W) = e^{-\beta\left(1-\frac{W}{E}\right)} \qquad (W < E), \qquad \text{(VIII, 5—1)}$$

$$G(W) = 1 \qquad (W > E),$$

în care :

$$\beta = \frac{2\,\pi^2\,a\,(2\,m\,E)^{1/2}}{h}, \qquad \text{(VIII, 5—2)}$$

iar E şi $2\,a$ reprezintă înălţimea şi respectiv lăţimea barierei. Relaţiile (VIII, 5—1) şi (VIII, 5—2) se bazează pe soluţia aproximativă a ecuaţiei lui Schrödinger prin metoda Brillouin-Wentzel-Kramers [1]). Grafic, ea este reprezentată în figura VIII — 7. Curba reprezentativă este simetrică în raport cu $W = E$, pentru care $G(W) = \frac{1}{2}$.

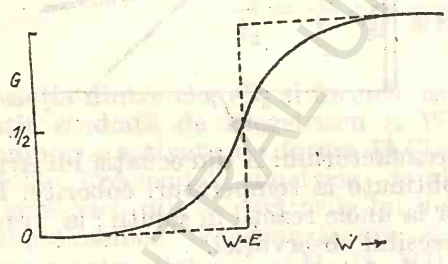


Fig. VIII—7. — Bariera cuantică de potenţial.

Într-o reacţie chimică participă sisteme cu o distribuţie termică de energie. Pentru a obţine o expresie pentru corecţia vitezei de reacţie, urmează să se medieze $G(W)$ pentru toate energiile W posibile. Admiţînd o distribuţie Boltzmann a energiei între molecule, corecţia Q_t la viteza de reacţie, datorată efectului tunel devine :

$$Q_t = \frac{v_{\text{cuant.}}}{v_{\text{clas.}}} = e^{\frac{E}{kT}} \int_0^\infty \frac{1}{kT}\, e^{-\frac{W}{kT}}\, G(W)\, dW. \qquad \text{(VIII, 5—3)}$$

Un calcul exact sugerează pentru $G(W)$ forma simetrică :

$$G(W-E) + G(W+E) = 1.$$

---

[1]) R. P. Bell, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1 (1959) ; „The Proton în Chemistry", New York, 1959, p. 208.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această condiție este satisfăcută de expresia

$$G(W) = \frac{1}{1 + e^{\beta y}}, \qquad \text{(VIII, 5—4)}$$

în care $y = 1 - \frac{W}{E}$. Introducînd-o în (VIII, 5—3) rezultă :

$$Q_t = \int_{-\infty}^{1} \frac{\alpha\, e^{\alpha y}}{1 + e^{\beta y}}\, dy, \qquad \text{(VIII, 5—5)}$$

unde $\alpha = \frac{E}{kT}$. La integrare sînt de deosebit 3 cazuri :

a) : $\alpha > \beta$. Ecuația (VIII, 5—5) poate fi integrată punînd $e^{(\alpha-\beta)y} = x$, cînd rezultă [1] :

$$Q_t = \frac{\alpha\, e^{(\alpha-\beta)}}{\alpha - \beta}\,[1 + 0(e^{-\beta})]. \qquad \text{(VIII, 5—6)}$$

Cazul nu se întîlnește în cinetica chimică.

b) : $\alpha \sim \beta$. În urma substituției $e^{\alpha y} = x$, integrala (VIII, 5—5) devine :

$$Q_t = \int_0^{e^{\beta}} \frac{dx}{1 + x^{\beta/\alpha}}. \qquad \text{(VIII, 5—7)}$$

Dacă $\alpha = \beta$, rezultă :

$$Q_t = \ln(1 + e^{\beta}) = \beta\,[1 + 0\,(e^{-\beta})]. \qquad \text{(VIII, 5—8)}$$

c) : $\alpha < \beta$. Este cazul cel mai frecvent în problemele de chimie. Ecuația (VIII, 5—7) poate fi scrisă sub forma :

$$Q_t = \int_0^{\infty} \frac{dx}{1 + x^{\beta/\alpha}} - \int_{e^{\alpha}}^{\infty} \frac{dx}{1 + x^{\beta/\alpha}}. \qquad \text{(VIII, 5—9)}$$

Efectuînd integrarea [2], se obține rezultatul :

$$Q_t = \frac{\pi \frac{\alpha}{\beta}}{\sin \pi \frac{\alpha}{\beta}} - \frac{\alpha\, e^{(\alpha-\beta)}}{\beta - \alpha}\left[1 - \frac{\beta - \alpha}{2\beta - \alpha} e^{-\beta} + \frac{\beta - \alpha}{3\beta - \alpha} e^{-2\beta} + \dots\right]. \qquad \text{(VIII, 5—10)}$$

---

[1] Desfășurarea calculelor este dată în Apendice VI.
[2] R.P. Bell, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1 (1959).

Dacă $e^{\beta|-\alpha} \ll 1$, partea a doua din dreapta egalității poate fi neglijată, iar rezultatul se reduce la expresia simplă :

$$Q_t = \frac{\frac{1}{2}u}{\sin\frac{1}{2}u}, \qquad \text{(VIII, 5—11)}$$

în care :

$$u = 2\pi\frac{\alpha}{\beta} = \frac{h}{kT}\cdot\frac{\mathrm{i}}{\pi a}\left(\frac{E}{2m}\right)^{1/2} = \frac{h\nu}{kT}. \qquad \text{(VIII, 5—12)}$$

Ecuația (VIII, 5—11) conduce direct la expresiile corespunzătoare pentru energia experimentală de activare $E_{\text{clas.}}$ și factorul preexponențial $A_{\text{clas.}}$, în funcție de constanta experimentală de viteză $k_{\text{clas.}}$:

$$E_{\text{clas.}} = kT^2\frac{\mathrm{d}\ln k_{\text{clas.}}}{\mathrm{d}T}, \qquad \ln A_{\text{clas.}} = \ln k_{\text{clas.}} + \frac{E_{\text{clas.}}}{kT}. \qquad \text{(VIII, 5—13)}$$

În adevăr :

$$E_{\text{clas.}} - E = kT^2\frac{\mathrm{d}\ln Q_t}{\mathrm{d}T} = kT^2\left(\frac{1}{u} - \frac{1}{2}\operatorname{cotg}\frac{1}{2}u\right)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}.$$

Din (VIII, 5—12) rezultă :

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} = -\frac{u}{T}.$$

Deci :

$$E_{\text{clas.}} - E = kT\left(\frac{1}{2}u\operatorname{cotg}\frac{1}{2}u - 1\right). \qquad \text{(VIII, 5—14)}$$

Pentru factorul preexponențial $A_{\text{clas.}}$ se obține :

$$\ln\frac{A_{\text{clas.}}}{A} = \ln Q_t + \frac{E_{\text{clas.}} - E}{kT}; \qquad \frac{A_{\text{clas.}}}{A} = Q_t\, e^{\frac{E_{\text{clas.}}-E}{kT}}$$

sau :

$$\frac{A_{\text{clas.}}}{A} = \frac{\frac{1}{2}u}{\sin\frac{1}{2}u}\, e^{\frac{1}{2}u\operatorname{cotg}\frac{1}{2}u - 1}. \qquad \text{(VIII, 5—15)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuațiile (VIII, 5—11), (VIII, 5—14) și (VIII, 5—15) duc la următoarele consecințe :

1) $E_{clas.}$ urmează să descrească odată cu coborîrea temperaturii, apropiindu-se eventual de zero. Această comportare poate fi un test pentru temperaturi foarte joase dar micile variații ale energiei de activare $E_{clas.}$, la temperaturi accesibile pot fi datorate și altor cauze.

2) Factorul preexponențial $A_{clas.}$ urmează să depindă de temperatură și să fie mai mic decît A. Fenomenul este ilustrat în figura VIII — 5, care redă log k în funcție de $\frac{1}{T}$ cu și fără corecție de tunel. Încurbarea din reprezentarea Arrhenius, atribuită efectului tunel a fost stabilită cu certitudine pentru reacții în soluție dar pentru procese în fază gazoasă este mult mai greu de dovedit.

Conversia orto-para a hidrogenului $H + o\,H_2 \rightarrow p\,H_2 + H$ este un proces la care efectul tunel era de așteptat să aibă un rol important deoarece implică transfer de particule ușoare : atomi de hidrogen. Primele date experimentale disponibile nu au arătat însă nici o abatere de la ecuația lui Arrhenius. Abia în timpul din urmă, Schulz și Le Roy [1]), reexaminînd cinetica reacției $H + H_2$ au pus în evidență o încurbare caracteristică în reprezentarea log k în funcție de $\frac{1}{T}$, la temperaturi cuprinse între 300 și 444°K. Dependența de temperatură a constantei cinetice poate fi redată admițînd un efect tunel printr-o barieră parabolică.

Reacția cu transfer de hidrogen :

$$CH_3 + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3COCH_2$$

a fost studiată de mai mulți cercetători în laboratorul lui Steacie [2]), în anii 1950—1955. Datele experimentale prezintă o anomalie în jurul temperaturii de 300°K, pe care Johnston o atribuie unui efect tunel.

În ultimii 15 ani au fost studiate reacții cu transfer de protoni la temperaturi inferioare heliului lichid, provocînd reacții între atomi sau radicali într-o matriță solidă prin fotoliză sau radioliză, prin bombardament cu raze atomice sau prin adsorbția atomilor reactanți pe suprafețe răcite, acoperite cu straturi din celălalt reactant [3]).

O altă cale pentru a pune în evidență efecte tunel constă în determinarea raportului $\frac{k_H}{k_D}$ dintre constantele de viteză a două reacții în care reactanții diferă prin izotopii hidrogenului. Astfel, Steacie și Whittle [4]) au studiat, în experiențe separate, reacțiile $CH_3 + CH_3COCH_3$ și $CD_3 + CD_3COCD_3$ și au determinat raportul constantelor lor de viteză la trei

---

[1]) W. R. Schulz, D. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.*, *42*, 3869 (1965).

[2]) H. S. Johnston, „Large Tunnelling Corrections in Chemical Reactions Rotes. Advances in Chemical Physics", III, 1961, p. 131—170.

[3]) W. I. Goldanski, „Chemical Reactions at Very Low Temperatures". Annual Review of Physical Chemistry, 27, 85—126 (1976).

[4]) E. Whittle, E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, 21, 993 (1953).

temperaturi. Pentru aceleaşi reacţii, raportul $\frac{k_H}{k_D}$ a fost determinat de McNesby şi Gordon [1]) prin fotoliză la temperaturi joase şi prin piroliză

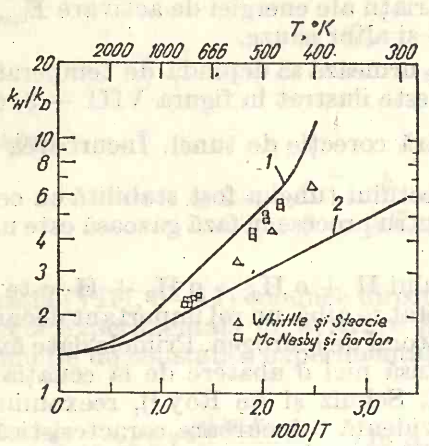


Fig. VIII—8. — Efect de tunel pentru $CH_3 + HCl/CH_3 + DCl$.

la temperaturi ridicate. Cele două seturi de rezultate sînt reprezentate în figura VIII — 8, precum şi curbele calculate ţinînd seama de efectul tunel (curba 1) şi omiţînd acest efect (curba 2). Raportul $\frac{k_H}{k_D}$ creşte ca urmare a efectului de tunel dar corecţia calculată se dovedeşte exagerată.

[1]) J. R. Mc Nesby, T. W. Daves, A. S. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 823 (1954); J. R. McNesby, S. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1416 (1954).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul IX

ELEMENTE DE DINAMICĂ DE REACȚIE

În capitolele precedente viteza de reacție a fost considerată ca fenomen de masă. În această abordare, viteza de reacție, exprimată prin relația (I, 1—20), implică *concentrațiile reactanților* c_1, c_2, ..., c_i ... și constanta cinetică sau de viteză k. Pentru o reacție în fază gazoasă, concentrațiile reactanților sînt presupuse suficient de mici pentru ca forțele intermoleculare să rămînă neglijabile, iar procesul chimic elementar să fie condiționat de *numărul* ciocnirilor intermoleculare. Constanta cinetică se dovedește a fi o funcție de temperatură, dată de ecuația lui Arrhenius (IV, 1—2). Introducerea temperaturii T în (IV, 1—2) se bazează pe ipoteza admisă tacit, că temperatura poate fi măsurată și definită în tot decursul reacției. Această ipoteză este însă valabilă numai dacă distribuția energiei între particulele reactanților este o *distribuție de echilibru*.

Formularea reacției chimice, dezvoltată și fundamentată în capitolele precedente, care implică o constantă macroscopică de viteză k și temperatura absolută (termodinamică) T constituie o abordare *macroscopică* a cineticii chimice. Reacțiile mai rapide decît procesele de echilibrare a energiei între molecule nu pot fi însă tratate în cadrul cineticii macroscopice. Așa sînt reacțiile din undele de șoc, din arc, din plasmă și altele. Pentru studiul acestora, s-a păşit la o abordare *microscopică* a proceselor chimice, care sînt specificate, în acest scop, prin secțiunea de reacție ca funcție de parametrii de ciocnire, energia moleculară și orientarea mișcării moleculelor. Această abordare a procesului chimic, la nivel molecular, constituie *dinamica de reacție* (reaction dynamics) [1].

Deoarece proprietățile macroscopice ale constantei de viteză continuă să se bucure de o însemnătate deosebită, este util să se stabilească legătura dintre constanta k și detaliile microscopice de care ea depinde. Această problemă va fi tratată după prezentarea secțiunii de reacție și a proprietăților sale.

1. SECȚIUNEA DE REACȚIE

În studiul fenomenelor intermoleculare se dovedește util să se atribuie moleculelor o dimensiune determinată, numită *secțiune de încrucișare* (cross section). Are dimensiunile unei arii (lungime [2]) și stă la baza considerațiilor geometrice dezvoltate pentru descrierea acestor fenomene. Astfel, pentru studiul împrăștierii moleculelor dintr-un fascicul molecular

---

[1]) H. Hartmann, „Chemische Elementarprozesse", Berlin, Heidelberg, New York, 1968. Capitolul: „Reaction Cross Sections. Rate Coefficients and Nonequilibrium Kinetics", întocmit de K. E. Shuler, p. 1—22.

H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, „Physical Chemistry", vol. VI A: „Kinetics of Gas Reactions", New York, London, 1974. Capitolul 6: „The Dynamics of Bimolecular Réactions", întocmit de J. C. Polanyi și J. L. Schreiber, p. 383—487.

s-a introdus *secţiunea de ciocnire* [1]), care pentru moleculele asimilabile cu sfere rigide este egală cu $\pi\sigma^2$, unde σ reprezintă diametrul molecular.

Pentru studiul reacţiilor chimice se introduce *secţiunea de reacţie*. Pentru a o defini să observăm că reacţia chimică este urmarea ciocnirilor dintre molecule, caracterizate printr-un *parametru de ciocnire b*. Este distanţa minimă la care se pot apropia două molecule, în absenţa oricăror forţe intermoleculare (fig. IX—1).

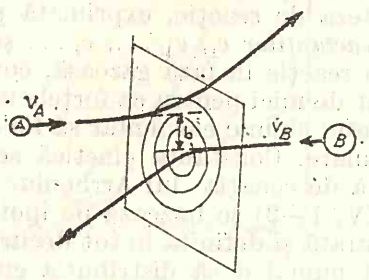


Fig. IX — 1. — Împrăştierea moleculelor A şi B care se ciocnesc sub parametrul b.

Să considerăm acum o reacţie bimoleculară de forma :

$$A + B \rightarrow C + D$$

Probabilitatea de reacţie este, firește, o funcţie $P(b)$ de acest parametru b, care se anulează pentru valori mari ale acestuia şi poate deveni neglijabilă cînd b depăşeşte o valoare maximă b_{max}, adică atunci cînd $b > b_{max}$. Presupunînd că într-un inel elementar $2\pi b\,db$ probabilitatea de reacţie $P(b)$ rămîne constantă, domeniul de interacţie este dat de expresia :

$$\sigma = 2\pi \int_0^{b_{max}} P(b)\, b\, \mathrm{d}\, b\,. \qquad (IX, 1—1)$$

Mărimea σ astfel definită constituie *secţiunea diferenţială de reacţie*.

Pentru a obţine secţiunea totală de reacţie să presupunem că o moleculă A dintr-un fascicul de raze moleculare se ciocneşte cu o moleculă B dintr-un al doilea fascicul. Fie v viteza relativă a primei molecule ($v = |v_A - v_B|$) şi V volumul intersecţiei celor două fascicule. Să presupunem că concentraţiile celor doi reactanţi — exprimate în densităţi de număr — sînt n_A şi n_B. Dacă un detector pentru produsul C este aşezat în spaţiul Ω, în raport cu direcţia de mişcare a primului fascicul, viteza $dN_C(\Omega)$ cu care este detectat produsul C este dată de relaţia

$$dN_C(\Omega) = (n_B V)(n_A v)\, \sigma(v, \Omega)\, \mathrm{d}\, \Omega. \qquad (IX, 1—2)$$

Termenii din dreapta egalităţii reprezintă respectiv numărul particulelor B din zona de interacţie, numărul particulelor A care intră în zonă pe uni-

[1]) Vol. II, 1, II, 1. 5.

tatea de timp și probabilitatea de reacție în unghiul solid elementar d Ω; dN_C (Ω) este numărul moleculelor C produse în unitatea de timp la un detector situat în Ω, sub un unghi solid elementar d Ω.

Dacă nu interesează distribuția unghiulară ci numai formarea produsului C, se poate integra în raport cu dependența unghiulară :

$$S(v) = \int \sigma(v, \Omega)\, d\Omega\,, \qquad \text{(IX, 1—3)}$$

$S(v)$ este *secțiunea reactivă totală.*

Dacă reactanții și produșii de reacție posedă stări interne, cum este adesea cazul, se cere o informație mai completă pentru a defini secțiunea reactivă. Reacția bimoleculară de mai sus poate fi scrisă, în acest scop, sub forma :

$$A\ (i) + B\ (j) \rightarrow C\ (l) + D\ (n)$$

în care $i\,j\,l\,n$ sînt seturi de indici ce caracterizează stările interne ale moleculelor la care se referă. Secțiunea diferențială σ urmează atunci să fie scrisă sub forma : $\sigma(ln \mid ij\,;\, v, \Omega)$.

De menționat că pentru fiecare reactant care are stări interne, vom avea mai multe secțiuni reactive : cîte una pentru fiecare set de indici referitori la stările produșilor și reactanților. La fiecare pereche de indici ai stărilor reactanților corespunde, în general, un mare număr de procese neelastice cît și reactive, revenind fiecăruia o secțiune reactivă proprie.

Este util să se examineze unele proprietăți ale secțiunii reactive care decurg din invarianța ecuației lui Schrödinger sau a ecuațiilor clasice de mișcare, la inversarea timpului : există o conexiune între secțiunea corespunzătoare unui proces dat și secțiunea procesului invers.

Probabilitatea de tranziție pe unitatea de timp fiind independentă de direcția de mișcare a timpului, se poate scrie :

$$P(l\,n\,\Omega \leftarrow i\,j\,v) = P\,(i\,j\,\Omega \leftarrow l\,n\,v')\,, \qquad \text{(IX, 1—4)}$$

v' fiind viteza relativă finală determinată din conservarea energiei totale. Ecuația este valabilă dacă reactanții nu au momente unghiulare interne. Dacă în ecuația (IX, 1—2) numărul particulelor B din zona reactivă este egal cu unitatea iar $n_A = V^{-1}$, probabilitatea totală devine :

$$dP_{tot;} = \frac{v}{V}\,\sigma(l\,n \mid ij\,;\, v, \Omega)\, d\Omega\, \delta(E' - E)\, dE'\,. \qquad \text{(IX, 1—5)}$$

Este probabilitatea de formare a produsului, în spațiul elementar d Ω, și al energiei totale a produsului, dE'. Funcția delta [1]) face ca probabilitatea să fie zero cînd energiile inițială și finală sînt egale. Probabilitatea totală

[1]) Vol. I, 2, Apendice XI, p. 589.

mai poate fi exprimată prin probabilitatea de tranziție pe o celulă din spațiul fazelor, înmulțită cu numărul total de celule din acest spațiu:

$$\mathrm{d}P_{\mathrm{tot}} = P(l\,n\,\Omega \leftarrow i\,j\,v)\,(Vp'^2\,\mathrm{d}p'\,\mathrm{d}\,\Omega/h^3), \qquad \text{(IX, 1—6)}$$

unde volumul disponibil din spațiul fazelor $V\,d\bar{p}' = Vp'^2\,\mathrm{d}p'\,\mathrm{d}\,\Omega$, iar volumul unei celule este egal cu h^3. Egalînd cele două expresii, rezultă:

$$P(l\,n\,\Omega \leftarrow i\,j\,v) = \frac{\sigma(l\,n \mid i\,j;\ v\,\Omega)\left(\frac{v}{V}\right)\delta\,(E' - E)\,\mathrm{d}\,E'}{Vp'^2\,\mathrm{d}p'/h^3} \qquad \text{(IX, 1—7)}$$

La fel:

$$P(ij\,\Omega \leftarrow l\,n\,v') = \sigma(i\,j \mid ln;\ v',\,\Omega)\left(\frac{v'}{V}\right)\delta\,(E' - E)\,\mathrm{d}\,E'\,. \qquad \text{(IX, 1—8)}$$

Ținînd seamă de ecuația (IX, 1—4), se obține:

$$p^2\,\sigma\,(l\,n \mid ij;\ v,\,\Omega)\,v\,\mathrm{d}\,p = p'^2\,\sigma(i\,j \mid l\,n;\ v',\,\Omega)\,v'\,\mathrm{d}p' \qquad \text{(IX, 1—9)}$$

Făcînd uz de conservarea energiei, putem scrie:

$$\Delta\,E_{\mathrm{init.}} = E(l,\,n) - E(i,\,j), \quad \frac{p'^2}{2\mu'} = \frac{p^2}{2\mu} - \Delta\,E_{\mathrm{init.}}$$

Diferențiind, rezultă:

$$p'\,\frac{\mathrm{d}p'}{\mu'} = p\,\frac{\mathrm{d}p}{\mu}\,.$$

Făcînd înlocuirile:

$$\frac{p'}{\mu'} = v', \quad \frac{p}{\mu} = v\,,$$

se obține relația:

$$v\,\mathrm{d}p = v'\mathrm{d}p',$$

iar (IX, 1—9) ia forma simplă:

$$p^2\,\sigma\,(l\,n \mid i\,j;\ v,\,\Omega) = p'^2\,\sigma(ij \mid l\,n;\ v',\,\Omega). \qquad \text{(IX, 1—10)}$$

Este *ecuația reversibilității microscopice* pentru sisteme care nu au momente unghiulare interne.

Deoarece momentul unghiular este un pseudovector, a cărui direcție este stabilită prin convenție, numărul cuantic, care corespunde proiecției

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pe o axă anume aleasă (desemnat prin m_j dacă momentul unghiular este asociat cu indicele j), își schimbă semnul la inversarea timpului. Acest fapt modifică ecuația (IX, 1—4), care devine :

$$P(lm_l nm_n \Omega \leftarrow im_i jm_j v) = P(i - m_i j - m_j \Omega \leftarrow l - m_l n - m_n v') \,. \qquad \text{(IX, 1—11)}$$

Să definim secțiunea reactivă totală $\bar{\sigma}$:

$$\bar{\sigma}(ln \mid ij;\ v, \Omega) = (g_i g_j)^{-1} \sum_{\substack{m_i m_j \\ m_l m_n}} \sigma(lm_l nm_n \mid im_i jm_j;\ v\Omega),$$

în care toate nivelele finale m sînt mediate pentru toate nivelele inițiale m. Degenerările stărilor momentului unghiular, notate cu g_i, g_j, dau numărul diferitelor nivele m_i sau m_j. Cum în absența cîmpurilor m_l, m_n sînt degenerate, p' este independent de m_l, m_n și însumînd pentru toate m_i, m_j, m_l, m_n în ecuațiile (IX, 1—7) și (IX, 1—8), se obține :

$$p'^2 g_l g_n \bar{\sigma}(ij \mid l\ n;\ v'\ \Omega) = p^2 g_i g_j\ \bar{\sigma}\,(ln \mid ij;\ v\ \Omega). \qquad \text{(IX, 1—12)}$$

Acest rezultat este util în analiza raportului dintre constanta cinetică a unei reacții directe și a reacției inverse.

2. LEGĂTURA DINTRE SECȚIUNILE REACTIVE ȘI CONSTANTELE DE VITEZĂ

Constanta de viteză se prezintă ca mediere în raport cu toate procesele microscopice aferente. Descrierea operațiilor de mediere necesare pentru a edifica constanta de viteză formează obiectul considerațiilor următoare.

Într-o reacție chimică concretă, nu avem experimentul ideal oglindit în ecuația (IX, 1—2) ci o mare mulțime de asemenea ciocniri binare. Ecuația (IX, 1—2) poate fi generalizată, integrînd în raport cu Ω și împărțind prin volumul spațiului reactiv, pentru distribuții ale stărilor reactanților și ale vitezelor spre a deduce expresia formării speciei C în starea l :

$$\left.\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{C}}(l)}{\mathrm{d}t}\right|_{ijn} = [n_{\mathrm{B}}(j) f_{\mathrm{B}j}(\bar{v}_{\mathrm{B}})\ \mathrm{d}\bar{v}_{\mathrm{B}}][n_{\mathrm{A}}(i) f_{\mathrm{A}i}(\bar{v}_{\mathrm{A}}) \mathrm{d}\bar{v}_{\mathrm{A}} \mid \bar{v}_{\mathrm{B}} - \bar{v}_{\mathrm{A}} \mid] S(ln \mid ij;\, \mid \bar{v}_{\mathrm{B}} - \bar{v}_{\mathrm{A}} \mid), \qquad \text{(IX, 2—1)}$$

unde $n_{\mathrm{A}}(i)$ și $n_{\mathrm{B}}(j)$ reprezintă densitățile de număr din reactanții A și B în stările i și j ; $f_{\mathrm{A}i}(\bar{v}_{\mathrm{A}})$ și $f_{\mathrm{B}j}(\bar{v}_{\mathrm{B}})$ sînt distribuțiile densității de probabilitate pentru vitezele speciilor A (i) și B(j), normalizate la unitate ; S este secțiunea reactivă totală pentru reacția :

$$\mathrm{A}(i) + \mathrm{B}(j) \rightarrow \mathrm{C}(l) + \mathrm{D}(n)$$

cînd reactanții se întîlnesc cu viteza relativă specificată.

Pentru a nu deosebi între cei doi termeni din dreapta egalității, care conțin vitezele reactanților, trebuie să se integreze în raport cu distribuțiile vitezelor :

$$\left.\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{C}}(l)}{\mathrm{d}t}\right|_{ijn} = n_{\mathrm{A}}(i)\, n_{\mathrm{B}}(j) \iint S(ln \mid ij\,;\ |\bar{v}_{\mathrm{A}} - \bar{v}_{\mathrm{B}}|) f_{\mathrm{A}i}(\bar{v}_{\mathrm{A}})\, f_{\mathrm{B}j}(\bar{v}_{\mathrm{B}})\ |\bar{v}_{\mathrm{A}} - \bar{v}_{\mathrm{B}}|\, \mathrm{d}\bar{v}_{\mathrm{A}} \mathrm{d}\bar{v}_{\mathrm{B}}. \tag{IX, 2—2}$$

Dacă definim *constanta detaliată de viteză* prin expresia :

$$k_{ij}^{ln} = \iint S(ln \mid ij\,;\ |\bar{v}_{\mathrm{A}} - \bar{v}_{\mathrm{B}}|)\ f_{\mathrm{A}i}(\bar{v}_{\mathrm{A}})\, f_{\mathrm{B}j}(\bar{v}_{\mathrm{B}})\, |\bar{v}_{\mathrm{A}} - \bar{v}_{\mathrm{B}}|\, \mathrm{d}\bar{v}_{\mathrm{A}} \mathrm{d}\bar{v}_{\mathrm{B}}, \tag{IX, 2—3}$$

viteza detaliată de reacție ia forma :

$$\left.\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{C}}(l)}{\mathrm{d}t}\right|_{ijn} = k_{ij}^{ln} n_{\mathrm{A}}(i)\, n_{\mathrm{B}}(j)\,, \tag{IX, 2—4}$$

asemănătoare cu (I, 3—1). Cum în cinetica formală nu se deferențiază nici reactanții nici produșii de reacție după stările lor, ecuația cinetică generală devine :

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{C}}}{\mathrm{d}t} = \left[\sum_{ijln} k_{ij}^{ln}\, x_{\mathrm{A}}(i)\, x_{\mathrm{B}}(j)\right] n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}}\,, \tag{IX, 2—5}$$

în care $x_{\mathrm{A}}(i) = \dfrac{n_{\mathrm{A}}(i)}{n_{\mathrm{A}}}$, $n_{\mathrm{A}} = \sum n_{\mathrm{A}}(i)$ este fracția molară a reactantului A din starea i. Termenul din paranteză este chiar constanta clasică de viteză k. Din (IX, 2—5) rezultă că atunci cînd se schimbă distribuția stărilor de energie internă sau a vitezelor, constanta k poate varia cu timpul. Numai cînd sistemul ajunge la echilibru complet, constanta k devine independentă de timp.

Pentru distribuția de echilibru a vitezelor reactanților este valabilă legea lui Maxwell, care pentru A devine :

$$f\,(\bar{v}_{\mathrm{A}}) = \left(\frac{m_{\mathrm{A}}}{2\pi k T}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\frac{m_{\mathrm{A}} v_{\mathrm{A}}^2}{2kT}}, \tag{IX, 2—6}$$

independent de starea internă particulară a reactantului A. O expresie similară putînd fi scrisă pentru B, expresia (IX, 2—3) ia forma :

$$k_{ij}^{ln}(T) = \left[\frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{B}}}{(2\pi k T)^2}\right]^{3/2} \iint S(ln \mid ij\,;\ |\bar{v}_{\mathrm{A}} - \bar{v}_{\mathrm{B}}|)\, \mathrm{e}^{-\frac{m_{\mathrm{A}} v_{\mathrm{A}}^2 + m_{\mathrm{B}} v_{\mathrm{B}}^2}{2kT}}\ |\bar{v}_{\mathrm{A}} - \bar{v}_{\mathrm{B}}|\, \mathrm{d}\bar{v}_{\mathrm{A}} \mathrm{d}\bar{v}_{\mathrm{B}}.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece secțiunea reactivă nu depinde de vitezele individuale ci numai de viteza relativă, este avantajos să se introducă coordonatele :

$$\bar{v} = \bar{v}_A - \bar{v}_B, \; \bar{V} = \frac{m_A\bar{v}_A + m_B\bar{v}_B}{m_A + m_B} = \frac{m_A\bar{v}_A + m_B\bar{v}_B}{m_{AB}}.$$

Integrala precedentă poate fi scrisă astfel sub forma :

$$k_{ij}^{ln} = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left(\frac{m_{AB}}{2\pi kT}\right)^{3/2}\iint S(ln\,|\,ij\,;\,v)\,e^{-\frac{\mu v^2 + m_{AB}V^2}{2kT}}\,v\,d\bar{v}\,d\bar{V},$$

în care $\mu = \dfrac{m_A + m_B}{m_{AB}}$. Termenul în V și m_{AB} integrat are ca rezultat unitatea deoarece are aceeași formă ca și (IX, 2—6) care reprezintă distribuția normalizată a vitezelor. Introducînd coordonate sferice și integrînd în raport cu variabilele unghiulare, integrala rămasă devine :

$$k_{ij}^{ln} = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty S(ln\,|\,ij\,;\,v)\,v^2\,e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}\,v\,dv.$$

În raport cu energia de translație relativă $E_T = \dfrac{\mu v^2}{2}$, constanta detaliată de viteză este proporțională cu transformata lui Laplace a expresiei $E_T\,S(E_T)$. Variabila de transformare fiind $\beta = (kT)^{-1}$, rezultă :

$$k_{ij}^{ln}(T) = \left(\frac{2}{kT}\right)^{3/2}\frac{1}{(\pi\mu)^{1/2}}\int_0^\infty E_T\,S(ln\,|\,ij,\;E_T)\,e^{-\frac{E_T}{kT}}\,dE_T. \qquad \text{(IX, 2—7)}$$

Această ecuație exprimă legătura dintre secțiunea de reacție S și constanta detaliată de viteză k_{ij}^{ln}.

Pentru a determina legătura dintre k și S să considerăm sistemul la echilibrul termic. În acest caz se pot utiliza expresiile funcției de partiție pentru numărul particulelor din reactanți și produșii de reacție pentru a obține constanta totală de viteză, la echilibru. Dacă ε_{iA} este energia, peste energia stării fundamentale, a particulei A în starea i, atunci fracția $x_A(i)$ din A în starea i este dată de expresia :

$$x_A(i) = g_i\frac{e^{-\frac{\varepsilon_{iA}}{kT}}}{F_A},$$

în care g_i este degenerarea stării i, iar F_A funcția de partiție a speciei A pentru echilibru :

$$F_A = \sum_i g_i\,e^{-\frac{\varepsilon_{iA}}{kT}}.$$

BCUIAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Expresia constantei totale de viteză k este atunci :

$$k(T) = \frac{g_i g_j \, e^{-\frac{\varepsilon_{iA} + \varepsilon_{jB}}{kT}}}{F_A F_B} \, k_{ij}^{ln}(T) . \qquad \text{(IX, 2—8)}$$

Cu ajutorul ecuațiilor (IX, 2—7) și (IX, 2—8) se poate deduce dependența de temperatură a constantei de viteză. În adevăr, scriind ecuația (IV, 1—7) sub forma :

$$E_{exp} = kT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} , \qquad \text{(IX, 2—9)}$$

logaritmînd ecuația (IX, 2—8) și ținînd seamă de (IX, 2—7) se obține :

$$E_{exp} = \frac{\int_0^\infty E_T [E_T S(E_T) \, e^{-\frac{E_T}{kT}}] dE_T}{\int_0^\infty E_T S(E_T) \, e^{-\frac{E_T}{kT}} dE_T} - \frac{3}{2} kT. \qquad \text{(IX, 2—10)}$$

Funcția $E_T S(E_T) \, e^{-\frac{E_T}{kT}}$, numită adesea *funcție reactivă*, poate fi privită ca funcție de distribuție a ciocnirilor reactive. Raportul integralelor reprezintă energia medie de translație pentru ciocniri reactive. Cantitatea $\frac{3}{2} kT$ este energia relativă medie de translație pentru perechi de molecule. Însemnînd cu $\bar{E}_T$ energia medie a ciocnirii reactive, ecuația (IX, 2—10) poate fi scrisă sub forma :

$$\bar{E}_T = E_{exp} + \frac{3}{2} kT . \qquad \text{(IX, 2—11)}$$

Cel mai simplu model pentru $S(E_T)$ constă în asimilarea reactanților cu sfere rigide, de raze r_A și r_B. Dacă E_T este energia cinetică relativă totală și E_{LC}, energia cinetică de-a lungul liniei centrelor de impact, atunci [1] :

$$E_{LC} = E_T \left(1 - \frac{b^2}{(r_A + r_B)^2}\right), \; b = (r_A + r_B)\left(1 - \frac{E_{LC}}{E_T}\right)^{1/2},$$

b fiind parametrul de ciocnire.

---

[1] Demonstrația formulei este dată în Apendice VII.

BCU IAȘI / CETATEA UNIVERSITY LIBRARY

Presupunînd că reacția are loc ($P(b) = 1$), cînd energia de-a lungul liniei centrelor E_{LC} depășește o limită E_0, adică $E_{LC} \geqslant E_0$, se poate defini un parametru reactiv maxim de ciocnire b_{max} :

$$b_{max}(E_T) = (r_A + r_B)\left(1 - \frac{E_0}{E_T}\right)^{1/2}.$$

Integrînd ecuația (IX, 1—1) (pentru $P(b) = 1$), se obține secțiunea reactivă de ciocnire :

$$S(E_T) = \pi (r_A + r_B)^2 \left(1 - \frac{E_0}{E_T}\right), \qquad E_T > E_0 ,$$

$$S(E_T) = 0 , \qquad E_T \leqslant E_0 . \qquad \text{(IX, 2—12)}$$

Din (IX, 2—10) se obține pentru această secțiune reactivă :

$$E_{exp} = E_0 + \frac{kT}{2} . \qquad \text{(IX, 2—13)}$$

Energia E_{exp} este deci foarte apropiată în acest caz, de energia limită E_0. Acest rezultat nu are valabilitate generală. Pentru alte expresii ale secțiunii reactive, E_{exp} este o funcție de temperatură mai complicată. Astfel, dacă $S(E_T)$ este de forma :

$$S(E_T) = C\frac{(E_T - E_0)^n}{E_T} \qquad E_T \geqslant E_0 ,$$

$$S(E_T) = 0 \qquad E_T < E_0 , \qquad \text{(IX, 2—14)}$$

energia de activare devine [1] :

$$E_{exp} = E_0 + kT\left(n - \frac{1}{2}\right) - \frac{m(n+1)(kT)^2}{1 + mkT}, \qquad \text{(IX, 2—15)}$$

care, pentru $n = 1$, $m = 0$ se reduce la (IX, 2—13).

Pentru a reda rezultatele experimentale au fost propuse și alte expresii pentru secțiunea de reacție $S(E_T)$. Dintre acestea, o expresie fără energie limită E_0, de forma :

$$S(E_T) = CE^n \, e^{-nE}, \qquad \text{(IX, 2—16)}$$

[1] R.L. Le Roy, *J. phys. Chem.*, **73**, 4338 (1969).

BCU Iași / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

redă corect secţiunea reactivă pentru reacţiile [1]) :

$$H + D_2 \rightarrow HD + D$$
$$D + H_2 \rightarrow DH + H$$

pentru care $m = 18{,}5$, $n = 1{,}05$, respectiv $m = 16{,}3$, $n = 1{,}12$. Energia E_{exp} este acum dată de relaţia :

$$E_{exp} = k_T(n + 1/2) - \frac{m(n+2)(kT)^2}{1 + m\,kT}. \qquad \text{(IX, 2—17)}$$

În figura IX—2 *a* este dată dependenţa energiei E_{exp} de temperatură, iar în figura IX—2 *b* dependenţa de E_T a secţiunii reactive $S(E_T)$, dedusă [2]) din datele experimentale ale lui Westenberg şi de Haas.

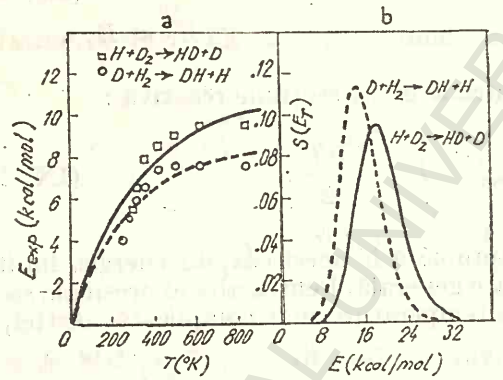


Fig. IX—2. — *a*) Dependenţa energiei E_{exp} de T. *b*) dependenţa secţiunii de reacţie S de E.

Cunoscînd secţiunile reactive, din date experimentale sau consideraţii teoretice, se pot calcula, cu mare exactitate constantele de viteză. Astfel, pentru modelul sferelor rigide, urmează să se introducă expresia (IX, 2—12) în (IX, 2—7) cînd rezultă :

$$k_s(T) = \left(\frac{2}{kT}\right)^{3/2} \frac{1}{(\pi\mu)^{1/2}} \pi(r_A + r_B)^2 \int_{E_0}^{\infty} E_T \left(1 - \frac{E_0}{E_T}\right) e^{-\frac{E_T}{kT}} dE_T . \qquad \text{(IX, 2—18)}$$

Efectuînd integrarea se obţine :

$$k_s(T) = (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\,\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_0}{kT}}, \qquad \text{(IX, 2—19)}$$

rezultat identic cu (VI, 1—4), obţinut după teoria molecular-cinetică a constantei de viteză.

---

[1]) A. A. Westenberg, N. de Haas, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1893 (1967).
[2]) R. L. Le Roy, op. cit., p. 4342.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În același fel, substituind ecuația (IX, 2—15) în (IX, 2—7) rezultă expresia :

$$k_s(T) = C\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{(kT)^{n-1}\,\Gamma(n+1)\,e^{-\frac{E_0}{kT}}}{(1+mkT)^{n+1}}, \quad \text{(IX, 2—20)}$$

în care Γ este integrala lui Euler de speța a doua. Pentru $m = 0$, $n = 1$, $C = \pi kT(r_A + r_B)$, expresia se reduce la (IX, 2—19).

3. DETERMINAREA SECȚIUNII DE REACȚIE

Din considerațiile de mai înainte reiese că secțiunile reactive au o importanță deosebită pentru evaluarea constantelor cinetice ale reacțiilor chimice. Determinarea lor poate fi abordată atît prin metode teoretice cît și prin tehnici experimentale. Calculul teoretic al secțiunilor reactive poate fi tratat în două moduri : cuanto-mecanic și clasic.

Tratarea cuanto-mecanică constă în a determina soluția ecuației lui Schrödinger pentru gradele de libertate ale moleculelor individuale și pentru mișcarea relativă a perechilor care, pentru distanțe intermoleculare mari are forma asimptotică [1] :

$$\Psi = \psi_i(A)\psi_j(B)\,e^{i\chi_{ij}z} + \sum_{kl} r^{-1}\,e^{-i\chi_{kl}r}\,f_{ij}^{kl}(\vartheta, \varphi)\,\psi_k(C)\,\psi_l(D). \quad \text{(IX, 3—1)}$$

Primul termen reprezintă o undă incidentă plană de-a lungul axei Z cu molecula A în starea i și molecula B, în starea j. Al doilea termen reprezintă undele împrăștiate, cu molecula C în starea k și D în starea l. Mărimea χ_{ij} este legată de energia relativă de translație, înainte de ciocnire, prin relația :

$$\chi_{ij} = \left(\frac{8\pi^2\mu E}{h^2}\right)^{1/2}, \quad \text{(IX, 3—2)}$$

în care μ este masa redusă a perechii inițiale de molecule. La fel, mărimea χ_{kl} este legată de energia relativă de translație E', după ciocnire, a produșilor de reacție C, D, prin relația similară :

$$\chi_{kl} = \left(\frac{8\pi^2\mu' E'}{h^2}\right)^{1/2}, \quad \text{(IX, 3—3)}$$

μ' fiind masa redusă a produșilor. Secțiunea diferențială este atunci dată de ecuația :

$$\sigma_{ij}^{kl}(E, \vartheta, \varphi) = \frac{\chi_{kl}}{\chi_{ij}} |f_{ij}^{kl}(\vartheta, \varphi)|^2. \quad \text{(IX, 3—4)}$$

---

[1] M. A. Eliason, J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 30, 1426 (1959).

Actul ciocnirii poate fi asimilat cu formarea unei „supermolecule" ale cărei stări pot fi reprezentate prin singura literă K. O ecuație distinctă Schrödinger va exista atunci pentru fiecare din stările posibile ale supermoleculei și secțiunea reactivă diferențială poate fi definită pentru împrăștierea din fiecare din aceste cazuri:

$$\sigma_{ij}^{kl}(E, \vartheta, \varphi; K) = \frac{\chi_{kl}}{\chi_{ij}} |f_{ij}^{kl}(\vartheta, \varphi; K)|^2 . \qquad \text{(IX, 3—5)}$$

Expresia uzuală a secțiunii reactive diferențiale este atunci:

$$\sigma_{ij}^{kl}(E, \vartheta, \varphi) = \sum_K w(ij; K)\, \sigma_{ij}^{kl}(E, \vartheta, \varphi; K) , \qquad \text{(IX, 3—6)}$$

unde $w(i, j; K)$ este probabilitatea a priori ca stările i, j să se cupleze pentru a forma suprastarea K.

Tratarea clasică poate fi aplicată cînd adiabaticitatea se menține în decursul ciocnirilor. Într-o asemenea tratare $P_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon, \vartheta, \varphi; K)$ reprezintă probabilitatea ca o ciocnire între moleculele A(i) și B(j) care se ciocnesc în suprastarea K, sub parametrul de ciocnire b, unghiul azimutal ε și energia relativă inițială E să ducă la împrăștierea moleculelor C(k), D(l) cu unghiurile ϑ, φ. Pentru a ajunge la secțiunea de reacție se poate media mai întîi pentru stările de supramoleculă, pentru a obține $P_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon, \vartheta, \varphi)$:

$$P_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon, \vartheta, \varphi) = \sum_K w(i, j; K)\, P_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon, \vartheta, \varphi; K) \qquad \text{(IX, 3—7)}$$

și apoi să se integreze în raport cu b și ε, pentru a obține secțiunea diferențială:

$$\sigma_{ij}^{kl}(E, \vartheta, \varphi) = \iint P_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon, \vartheta, \varphi)\, b\, \mathrm{d}b\, \mathrm{d}\varepsilon . \qquad \text{(IX, 3—8)}$$

Un alt procedeu constă în a integra $P_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon, \vartheta, \varphi; K)$ în raport cu unghiurile ϑ și φ, ca prim pas pentru a forma cantitatea $B_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon; K)$:

$$B_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon; K) = \iint P_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon, \vartheta, \varphi; K) \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}\varphi \qquad \text{(IX, 3—9)}$$

și apoi a însuma pentru stările supermoleculei, pentru a forma $B_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon)$:

$$B_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon) = \sum w(ij; K)\, B_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon; K) . \qquad \text{(IX, 3—10)}$$

Integrînd în raport cu b și ε se obține secțiunea reactivă S_{ij}^{kl}:

$$S_{ij}^{kl} = \iint B_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon)\, b\, \mathrm{d}b\, \mathrm{d}\varepsilon . \qquad \text{(IX, 3—11)}$$

De notat că $B_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon)$ poate fi obținut și din $P_{ij}^{kl}(E, b, \varepsilon, \vartheta, \varphi)$ integrînd în raport cu ϑ și φ.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru studiul direct al reacțiilor chimice în gaze se aplică cu succes metoda experimentală a fasciculelor încrucișate de raze moleculare [1]). Grație acestei metode se pot obține următoarele informații directe privitoare la ciocnirile reactive :

— energiile de activare,
— secțiunea reactivă totală și dependența sa de energie,
— distribuția unghiulară a produșilor,
— energiile de translație, rotație și vibrație a produșilor.

Din cauza intensităților limitate ale surselor de fascicule, metoda se aplică numai la reacții cu energie de activare mică (pînă la 5 kcal·mol^{-1}) și cu secțiune reactivă mare (circa 10 Å^2).

În tabloul IX—1 sînt redate secțiunile reactive ale cîtorva reacții chimice, determinate experimental prin metoda fasciculelor încrucișate,

TABLOUL IX—1

Secțiuni reactive ale cîtorva reacții chimice

Reacția	$S(E)$, Å^2 la $E_{trans.}$(kcal·mol^{-1})	Reacția	$S(E)$, Å^2 la $E_{trans.}$(kcal·mol^{-1})
$K + HBr \rightarrow H + KBr$	31, la 2	$K + HCl \rightarrow H + KCl$	3,9 la 2
	35 ± 9, la 2,6—5,8	$K + HI \rightarrow H + KI$	28 la 2
$K + DBr \rightarrow D + KBr$	26 ± 8, la 2,6—5,8	$K + CH_3Br \rightarrow CH_3 + KBr$	23 la 2

Energia $E_{trans.}$ este egală cu $\frac{1}{2}\mu g^2$, unde μ este masa redusă a sistemului, iar g viteza relativă.

[1]) H. Hartmann, „Chemische Elementarprozesse", Berlin, Heidelberg, New York, 1968., p. 157—218. Capitolul întocmit de J. P. Toennies.
H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, „Physical Chemistry", vol, VI A, New York, San Francisco, London, 1974, p. 237—379. Capitolul 5, întocmit de același autor.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul X

TEORII MAI NOI ÎN CINETICA CHIMICĂ

Două dintre teoriile mai noi din cinetica chimică vor fi schițate în cele ce urmează : teoria variațională a vitezelor de reacție și teoria proceselor stochastice în cinetica chimică. Cu prezentarea acestor teorii se încheie studiul cinetic al reacțiilor elementare (izolate).

1. TEORIA VARIAȚIONALĂ A VITEZELOR DE REACȚIE

Teoria variațională a vitezelor de reacție a fost inițiată de Marcelin [1]) și dezvoltată apoi de Wigner [2]), Norinti [3]) și Keck [4]). Ca premisă de bază se admite că un sistem care reacționează poate fi descris ca un punct reprezentativ în spațiul fazic al sistemului. Printr-o suprafață adecvată, spațiul fazelor este despărțit în regiuni care corespund aproximativ reactanților și produșilor de reacție ; viteza cu care punctul reprezentativ străbate suprafața într-o direcție redă limita superioară a vitezei reale de reacție. *Se variază* suprafața inițială pentru a obține viteza minimă a fluxului de puncte : aceasta este cea mai bună aproximație a vitezei reale de reacție pentru domeniul dat de variații.

Se presupune, în primul rînd, că reacțiile chimice pot fi descrise cu ajutorul mecanicii clasice. Este o aproximație rezonabilă pentru toate particulele mai grele decît hidrogenul, la temperaturi peste 100°K.

Printr-o a doua ipoteză se admite că interacțiile dintre particule pot fi descrise printr-un potențial care depinde numai de coordonatele relative de poziție. Aproximația Born-Oppenheimer rămîne valabilă așa că tranzițiile electronice sînt excluse.

Ipoteza finală constă în a admite că sistemele care reacționează sînt independente unele de altele, ceea ce permite formarea mediilor de ansamblu [5]). Această condiție implică sisteme suficient de diluate, în care domeniul de interacție este îngust comparativ cu spațiile intermoleculare.

Teoria variațională este susceptibilă de aplicații generale și include ca adevărate cazuri particulare multe din teoriile clasice sau semiclasice ale vitezelor de reacție. În practică, suprafețele care corespund reacțiilor reale sînt prea complicate pentru o tratare analitică.

Pentru schițarea teoriei variaționale a vitezelor de reacție să considerăm un ansamblu de sisteme, fiecare conținînd n particule clasice care prezintă interacții după un potențial cunoscut. Starea fiecărui sistem poate fi reprezentată printr-un punct în spațiul fazelor cu $3n$ dimensiuni ale cărui axe conțin coordonatele și momentele conjugate ($\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{q}$) ale particulelor. Să însemnăm cu $\rho(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$ densitatea punctelor reprezentative ; deoarece numărul acestora se conservă, ρ satisface ecuația :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho v = 0, \qquad (X, 1-1)$$

---

[1]) R. Marcelin, *Ann. Physique*, **3**, 120 (1915).

[2]) E. Wigner, *J. Chem. Phys.*, **5**, 720 (1937).

[3]) J. Norinti, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13**, 210 (1938).

[4]) J. C. Keck, *J. Chem. Phys.*. **32**, 1035 (1960) ; „Advances in Chemical Physics" vol. XIII, London, New York, Sydney, 1967, p. 85—121.

[5]) Vol. II, 1, cap. X.

în care v este viteza generalizată a unui punct din spațiul fazelor, iar ∇ este operatorul divergenței [1]) generalizată. Componentele vitezei v pot fi obținute din ecuațiile :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \tag{X, 1—2}$$

în care H (p, q) este hamiltonianul [2]) sistemului. În spațiul fazelor, punctele se deplasează ca un fluid incompresibil.

Să considerăm acum un volum $\Omega(i)$ din spațiul fazelor care corespunde unei stări chimice particulare i din sistem. Integrînd ecuația (X, 1—1) pentru acest volum se obține :

$$\frac{\partial N(i)}{\partial t} = -\int_{\Omega(i)} (\nabla \cdot \rho v) \prod_1^{3n} dp_j dq_j, \tag{X, 1—3}$$

unde :

$$N(i) = \int_{\Omega(i)} \rho \prod_1^{3n} dp_j\, dq_j \tag{X, 1—4}$$

reprezintă numărul sistemelor în starea i. Transformînd partea dreaptă a ecuației (X, 1—2) într-o integrală de suprafață, rezultă :

$$\frac{\partial N(i)}{\partial t} = -\int_{S(i)} \rho(v \cdot n)\, dS, \tag{X, 1—5}$$

unde $S(i)$ este suprafața care limitează volumul $\Omega(i)$, iar n este vectorul unitar al normalei la dS, orientată spre exterior. Ecuația (X, 1—5) arată că viteza de schimbare a sistemelor din volumul $\Omega(i)$ este egală cu viteza negativă cu care acestea traversează suprafața care limitează volumul.

Integrala de suprafață poate fi descompusă în două părți ; una reprezintă ieșirea din starea i, în urma reacției chimice, pentru a trece în stări finale f, iar cealaltă, procesul invers. Ecuația (X, 1—5) poate fi scrisă sub forma :

$$\frac{\partial N(i)}{\partial t} = \prod_f [R(i, f) - R(f, i)], \tag{X, 1—6}$$

unde :

$$R(f, i) = \int_{S(f,i)} \rho\,(v \cdot n)\, dS, \tag{X, 1—7}$$

$S(f, i)$ fiind partea din limita dintre i și f pentru care $(v, n) > 0$, iar $R(f, i)$, viteza totală cu care punctele reprezentative străbat limita dintre i și f într-o direcție. $R(f, i)$ reprezintă astfel o limită superioară a vitezei de reacție deoarece toate sistemele care reacționează trebuie să străbată suprafața $S(f, i)$ cel puțin odată.

Constanta de viteză este definită prin viteza de reacție pe unitatea de volum, împărțită prin produsul concentrațiilor reactanților. Dacă reacția rezultă din interacția dintre ν particule independente ($\nu \leqslant n$), reacția este de ordinul ν și constanta de viteză este dată de expresia :

$$k(f, i) = R(f, i)/V \prod_1^{\nu} [M_j], \tag{X,1 —8}$$

în care V este volumul din spațiul configurațiilor, iar $[M_j]$ concentrația particulelor M_j în starea inițială.

---

[1]) Pentru noțiunea de divergență : vol. I, 2, § V, 1

[2]) Vol. II, 1, Apendice VIII.

BCU ASTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ca o consecință a faptului că particulele sînt independente, densitatea ρ, din starea inițială, poate fi egalată cu produsul densităților ρ_j ale particulelor individuale. Ecuația (X, 1—4) a atunci forma :

$$N(i) = \int_{\Omega(i)} \left(\prod_1^{\nu} \rho_j\right) \prod_1^{3n} \mathrm{d}p_j \, \mathrm{d}q_j = V^{\nu} \prod_1^{\nu} [M_j]. \qquad \text{(X, 1—9)}$$

Din (X, 1—8) și (X, 1—9) rezultă :

$$k(f,i) = R(f,i) \quad V^{\nu-1}/N\,(i). \qquad \text{(X, 1—10)}$$

Este expresia constantei de viteză a unei reacții care implică particule distincte și se desfășoară cu viteza $R(f,i)$ în volumul V. Raportul $R(f,i)/N(i)$ are dimensiunile unui timp reciproc și deci dimensiunile unei constante de viteză.

Viteza $R(f,i)$ mai poate fi scrisă sub forma [1] :

$$R(f,i) = \int_{S(f,i)} \rho \sum_1^{3n} J_j/|J_1| \, \mathrm{d}H \prod_1^{3n} \mathrm{d}p_j \, \mathrm{d}q_j, \qquad \text{(X, 1—11)}$$

în care J_j este jacobianul transformării de la (H,S) la (p_j, q_j) :

$$J_j = \left(\frac{\partial H}{\partial p_j}\frac{\partial S}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j}\frac{\partial S}{\partial p_j}\right) = \frac{\mathrm{d}H \, \mathrm{d}S}{\mathrm{d}p_j \, \mathrm{d}q_j}. \qquad \text{(X, 1—12)}$$

Pentru o distribuție de echilibru a gradelor de libertate internă se poate utiliza distribuția Maxwell-Boltzmann :

$$\rho = \rho_0 \, \mathrm{e}^{-\frac{H}{kT}}. \qquad \text{(X, 1—13)}$$

Integrînd în raport cu coordonatele centrului de greutate, din ecuațiile (X, 1—4), (X, 1—10), (X, 1—11) și (X, 1—13), se obține constanta de viteză pentru distribuția de echilibru :

$$k_e(f,i) = Q^{-1}(i) \int_{S(f,i)} \mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}} \sum_1^{3n-3} J_j/|J_1| \, \mathrm{d}E \prod_1^{3n-3} \mathrm{d}p_j \, \mathrm{d}q_j, \qquad \text{(X, 1—14)}$$

unde :

$$Q(i) = V^{1-\nu} \int_{\Omega(i)} \mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}} \prod_1^{3n-3} \mathrm{d}p_j \, \mathrm{d}q_j. \qquad \text{(X, 1—15)}$$

este funcția de partiție clasică pe unitatea de volum iar

$$E = H - \frac{P^2}{2M} \qquad \text{(X, 1—16)}$$

este energia totală în centrul de greutate. De notat că identificînd expresia $Q\,(i)$ cu funcția de partiție urmează ca variațiile suprafeței $S(f,i)$ să fie limitate așa ca $Q\,(i)$ să nu difere simțitor de valoarea obișnuit acceptată a funcției de partiție.

Trecînd la compararea teoriei variaționale cu teoriile convenționale din cinetica chimică, vom considera numai teoria complexului activat. O versiune variațională a acestei teorii a fost propusă de Norinti [2]. Urmînd propunerea sa, se introduce o suprafață $S(f,i)$, între reactanți și produșii de reacție, care taie valea suprafeței de energie potențială. Se alege apoi

---

[1] J. C. Keck, *J. Chem Phys.*, 32, 1035 (1960).
[2] J. Norinti : op. cit..

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ca sistem de coordonate un set q de coordonate curbilinii ortogonale dintre care q_1, este perpendiculară pe $S\ (f,\ i)$. În aceste condiții energia sistemului este :

$$E = \frac{p_1^2}{2\mu_1} + \overset{*}{E}, \qquad (X,\ 1-17)$$

p_1 și μ_1 fiind momentul și masa redusă care corespund coordonatei q_1. Singurul jacobian din (X, 1—14) este atunci :

$$J_1 = \frac{\partial E}{\partial p_1} = q_1 \cdot \qquad (X, 1-18)$$

Înlocuind (X, 1—17) și (X,1—18) în (X, 1—14) rezultă :

$$k_e(f,\ i) = kT\ Q^{-1} \int_{S(f,i)} e^{-\frac{\overset{*}{E}}{kT}} \prod_{2}^{3n-3} dp_j\ dq_j, \qquad (X,\ 1-19)$$

unde Q are semnificarea din (X, 1—15). Ultima integrală este funcția de partiție a unui sistem limitat la suprafața $S\ (f,\ i)$:

$$\overset{*}{Q} = \int_{S(f,i)} e^{-\frac{\overset{*}{E}}{kT}} \prod_{2}^{3n-3} dp_j\ dq_j. \qquad (X,\ 1-20)$$

Cuantificînd sistemul și punînd $\overset{*}{Q} = \overset{*}{Q}_q h^{3n-4}$ și $Q = Q_q h^{3n-3}$, ecuația (X, 1—19) ia forma :

$$k_e = \frac{kT}{h} \frac{\overset{*}{Q}_q}{Q_q}, \qquad (X,\ 1-21)$$

familiară din teoria complexului activat.

2. APLICAREA TEORIEI PROCESELOR STOCHASTICE ÎN CINETICA CHIMICĂ

Teoria își găsește aplicații la determinarea abaterii constantelor de viteză de la valoarea de distribuție maxwelliană a vitezelor și energiei în urma reacției chimice. Această temă a mai fost tratată în § VI, 4 și VII, 3. Aici urmează numai să se completeze cele expuse în § VII, 1.

Să considerăm, în acest scop, un ansamblu de molecule reactante, cu nivele cuantificate de energie, cufundat într-un exces mare de gaz inert care acționează în timpul reacției ca baie de încălzire la temperatură constantă. Temperatura constantă a băii cere ca, față de concentrația moleculară a băii, concentrația moleculelor reactante să fie foarte mică. În urma ciocnirii cu moleculele băii, moleculele reactante sînt activate printr-un proces în trepte : fig. VII—5, pînă la nivelul $(N + 1)$, cînd dispar din sistem. Modelul corespunde la activarea unei reacții monomoleculare de disociere :

$$A + M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \overset{*}{A} + M$$

$$\overset{*}{A} \xrightarrow{k_1} \text{Produși}$$

în care M reprezintă moleculele băii de încălzire, A moleculele reactante și $\overset{*}{A}$ moleculele active, cu o energie E_N.

Procesul stochastic corespunzător acestui model de reacție chimică este al unui mers neregulat cu o barieră absorbantă : fig. VII—5. În mersul său neregulat, probabilitatea ca un

„mobil" să treacă o treaptă de la nivelul n la nivelul m este o funcție de distanța de la origine unde $n = 0$. Distribuția moleculelor reactante între nivelele $n = 0, 1, \ldots N$ este o funcție $x_n(t)$ de nivelele n ale mobilelor în momentul t.

Vom presupune că nivelele de energie a moleculelor reactante sînt $E_0, E_1, \ldots, E_N$; fracțiunea din molecule în starea m în momentul t o vom însemna cu $x_m(t)$, iar probabilitatea de tranziție W_{nm} din starea m în starea n vom admite că poate fi calculată prin teoria cuantomecanică a perturbațiilor dependentă de timp. În absența reacțiilor chimice, variațiile temporare ale concentrațiilor nivelelor sînt date de ecuația de transport:

$$\frac{dx_n(t)}{dt} = \sum_{\substack{m=0,1,2\ldots \\ m\neq n}} [W_{nm}x_m - x_n W_{mn}] = A_{nm}x_m, \qquad (X, 2-1)$$

Primul termen reprezintă creșterea numărului de ocupanți ai nivelului n prin tranziția $m \to n$, iar al doilea, pierderile datorate tranzițiilor $n \to m$. Proprietățile matricelor $W = (W_{nm})$ și $A = (A_{nm})$ și ale vectorului $x = \{x_0(t), x_1(t)\ldots\}$ apar imediat pentru un sistem care nu suferă pierderi de molecule, adică în care nu au loc reacții chimice. Distribuția de echilibru a fracțiunii x_n este:

$$x_n(\infty) = Z^{-1}e^{-\beta E_n}, \qquad (X, 2-2)$$

unde:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}.$$

La echilibru:

$$W_{nm}e^{-\beta E_m} = W_{mn}e^{-\beta E_n}. \qquad (X, 2-3)$$

Trecem peste detaliile de calcul [1]) și reținem numai rezultatul:

$$x_n(t) = Z^{-1}e^{-\beta E_n} + \sum_{j>0} c_j\psi_j(n)\, e^{\lambda_j t}, \qquad (X, 2-4)$$

în care $\psi_j(n)$ sînt vectorii caracteristici ai matricei B:

$$B_{nm} = A_{nm}\, e^{\frac{1}{2}\beta(E_n - E_m)}$$

iar λ_j, valorile sale caracteristice. Cantitățile c_j sînt legate de distribuția inițială a nivelelor prin relația:

$$c_j = \sum_{m=0,1,2,\ldots} x_m(0)\, \psi_j(m)\, e^{\frac{1}{2}\beta E_m}.$$

Deoarece $x_n(t) \leqslant 1$, λ_j este totdeauna negativ, cu excepția singurei valori $\lambda_0 = 0$.

Pentru a include aceste considerații în tratarea reacțiilor chimice vom presupune că o reacție poate avea loc numai dacă moleculele intră în nivelul $(N + 1)$: orice moleculă care atinge acest nivel este absorbită — dispare. Viteza de reacție este determinată de viteza cu care moleculele în mersul lor neregulat, din treaptă în treaptă, ating pentru *prima dată* nivelul $(N + 1)$. În limbajul teoriei proceselor stochastice, timpul mediu pentru a atinge nivelul $(N + 1)$ este *primul timp mediu* de trecere a nivelului N: este timpul necesar pentru a trece pentru *prima dată* prin nivelul N.

Se poate arăta [2]) că asimilînd molecula A cu un oscilator armonic, timpul mediu pentru prima trecere t din starea fundamentală prin nivelul N, în cazul unei bariere total absorbantă

---

[1]) Pentru desfășurarea calculelor: E. W. Montroll, K. F. Shuler, în „Advances in Chemical Physics", I, p. 372—373.

[2]) E. W. Montroll, K. E. Shuler, op. cit., p. 382—383.

BCU FACULTATEA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

la nivelul $(N+1)$, este dat de relația :

$$\chi \bar{t} = e^{(N+1)\vartheta} \sum_{k=0}^{N} e^{k\vartheta} \left[\frac{1}{N+1} + \frac{1}{N} + \ldots + \frac{1}{N+1-k} \right], \qquad (X, 2-5)$$

în care $\vartheta = \frac{h\nu}{kT}$, iar χ depinde numai de cuplarea dintre moleculele reactante și baia de încălzire ; $k = 0, 1, 2, \ldots, N$. Pentru o distribuție maxwelliană de echilibru a vitezelor și energiei $(N \to \infty)$ ecuația precedentă devine :

$$\chi \bar{t} = \frac{e^{(N+1)\vartheta}}{(N+1)(e^{\vartheta}-1)^2} \left[1 + \frac{e^{-\vartheta}}{N(1-e^{-\vartheta})} + \frac{e^{-2\vartheta}}{2N(N-1)(1-e^{-\vartheta})^2} + 0(N^{-3}) \right]. \qquad (X, 2-6)$$

În figura X—1 este reprezentat, pentru mai multe valori ϑ, raportul dintre timpul mediu de primă trecere în condiții de echilibru și timpul mediu de primă trecere calculat după ecuația

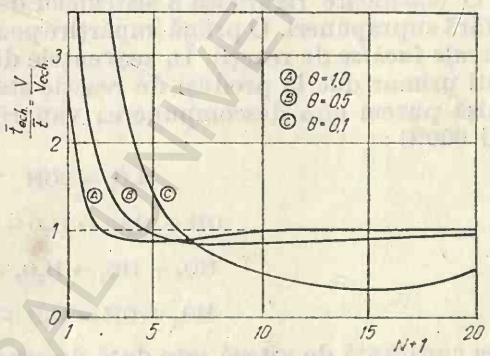


Fig. X—1.— Raportul $\frac{\bar{t}_{ech.}}{\bar{t}}$ în funcție de numărul nivelelor.

(X, 2—5) în funcție de numărul nivelelor N. Deoarece viteza de activare v/n a moleculelor A este proporțională cu $\bar{t}^{-1}$, raportul $\frac{\bar{t}_{ech.}}{\bar{t}} = \frac{v}{v_{ech.}}$. Din figură rezultă că pentru valori mari ale numărului nivelelor, aceste rapoarte se apropie de unitate.

Reacții simultane (complexe)

Reacțiile elementare (izolate), al căror studiu a format obiectul capitolelor precedente, se întîlnesc mai rar. În practică se prezintă mai adesea sisteme de *reacții simultane*, complexe, formate din combinații de reacții elementare. Spre exemplu, descompunerea etanolului are loc pe două căi, prin două reacții elementare paralele

$$C_2H_5OH \begin{cases} \nearrow C_2H_4 + H_2O \\ \searrow CH_3CHO + H_2 \end{cases}$$

cu viteze și constante de viteză distincte. Tot astfel, simultan cu reacția de hidrogenare a etenei se petrece reacția opusă, de disociere a etanului :

$$C_2H_4 + H_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C_2H_6$$

Cele două reacții opuse se caracterizează prin constante proprii de viteză.

Cinetica reacțiilor complexe are ca obiect determinarea expresiei matematice a vitezei de reacție compatibilă cu mecanismul de reacție dedus din datele experimentale. De dorit este ca expresia să aibă formă integrabilă, dar cînd aceasta este prea complicată, se preferă forma diferențială. Evaluarea constantelor de viteză ale reacțiilor elementare care compun mecanismul reacțiilor complexe, contribuie de asemenea la lărgirea cunoașterii cineticii acestor reacții. Legătura dintre ordinul și mecanismul de reacție este de asemenea util. Rezultă astfel că cinetica reacțiilor complexe formează, în mare măsură, o dezvoltare și completare a cineticii formale.

O clasificare riguroasă a sistemelor de reacții complexe nu este posibilă, fără suprapuneri. O primă împărțire poate fi făcută în *secvențe deschise* și *secvențe închise* de reacții. În secvențele deschise, reacțiile care urmează actului primar duc la produși de reacție stabili. Ca exemplu de secvență deschisă putem cita descompunerea vaporilor de apă oxigenată [1]), între 400 și 600°C :

$$H_2O_2 \rightarrow 2OH$$

$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$$

a cărei constantă de viteză este dată de ecuația :

$$k = 10^{13}\ e^{-\frac{48\,000}{RT}}.$$

Dacă însă într-o secvență de reacții se formează produși care devin substanțe inițiale și se declanșează noi secvențe, ia naștere o secvență închisă, numită de asemenea *reacție în lanț*. Formarea acidului bromhidric din elemente reprezintă o astfel de reacție :

$$Br_2 \rightarrow 2\ Br$$

$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$$

$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$$

$$H + Br \rightarrow H_2 + Br$$

$$Br + Br \rightarrow Br_2$$

---

[1]) P. A. Gignère, I. D. Liu, *Canad. J. Chem.*, 35, 283 (1957).

Reacţia a fost studiată de Bodenstein şi Lind [1]), între 205 şi 302°C, la presiuni de circa 1 atmosferă. Rezultatele experimentale obţinute verifică următoarea ecuaţie de formare a acidului bromhidric :

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{kC_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{1 + m\dfrac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}},$$

în care k şi m sînt constante. Studiul reacţiilor complexe este îngreunat uneori de faptul că în acelaşi sistem pot coexista secvenţe de ambele feluri.

Cele două feluri de secvenţe se deosebesc prin comportarea lor faţă de oxidul azotic : adaosuri de oxid azotic în amestecul reactant paralizează reacţiile în lanţ dar nu influenţează sensibil secvenţele deschise. De asemenea, adaosurile de toluen întrerup lanţul, obişnuit de la primul său termen. Pentru aceasta, stabilitatea radicalilor formaţi în actul primar trebuie să fie mai mare decît stabilitatea toluenului.

[1]) M. Bodenstein, S. C. Lind, *Z. phys. Chem.*, **57**, 168 (1907).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XI

SECVENȚE DESCHISE DE REACȚII

Secvențele deschise pot fi subdivizate în următoarele categorii de reacții [1]) :

— reacții opuse (inverse sau reversibile),
— reacții paralele,
— reacții consecutive.

La acestea se adaugă sistemele mixte :

— reacții paralele cu trepte reversibile,
— reacții consecutive cu trepte reversibile.

La toate aceste sisteme pot participa reacții de ordinul întîi sau de ordin superior.

1. REACȚII OPUSE (REVERSIBILE)

Cel mai simplu sistem de reacții opuse constă din reacții de ordinul întîi :

$$A_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A_2$$

unde k_1 este constanta de viteză a reacției directe, iar k_2 a reacției inverse. Păstrînd notațiile utilizate în cinetica formală a reacțiilor elementare, viteza de reacție poate fi scrisă sub forma :

$$\frac{dx}{dt} = k_2\ (a_2 + x) - k_1(a_1 - x), \qquad \text{(XI, 1—1)}$$

în care a_1 și a_2 sînt concentrațiile inițiale ale substanțelor A_1 și A_2, iar x diminuarea de concentrație a reactantului. Scriind-o sub forma :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)\ x + k_2\ a_2 - k_1\ a_1,$$

ecuația se poate integra imediat, cînd rezultă :

$$(k_1 + k_2)\ t = \ln\ [k_2(a_2 + x) - k_1(a_1 - x)] + C. \qquad \text{(XI, 1—2)}$$

---

[1]) Pentru o prezentare cuprinzătoare a cineticii secvențelor deschise : C.H. Bamford, C. F. H. Tipper, op. cit., 2. Capitolul 1 întocmit de Z. G. Szabó, p. 1—80.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din condițiile inițiale ($x = 0$ cînd $t = 0$) se obține :

$$C = -\ln (k_2 a_2 - k_1 a_1). \qquad \text{(XI, 1—3)}$$

Deci, ecuația (XI, 1—2) devine :

$$-(k_1 + k_2)\, t = \ln \frac{[k_1(a_1 - x) - k_2(a_2 + x)]}{k_1 a_1 - k_2 a_2}. \qquad \text{(XI, 1—4)}$$

Reacțiile opuse sfîrșesc printr-un *echilibru chimic*, pentru care $\frac{dx}{dt}$ se anulează. Din (XI, 1—1) rezultă atunci :

$$\frac{a_2 + x_e}{a_1 - x_e} = \frac{k_1}{k_2} K, \qquad \text{(XI, 1—5)}$$

unde x_e este diminuarea de concentrație a reactantului la echilibru, iar K reprezintă *constanta de echilibru*. Împărțind numărătorul și numitorul logaritmului din (XI, 1—4) prin k_2 se obține ecuația :

$$-(k_1 + k_2)\, t = \ln \frac{K(a_1 - x_e) - (a_2 - x_e)}{K a_1 - a_2}. \qquad \text{(XI, 1—6)}$$

Potrivit ecuației (XI, 1—5) din raportul concentrațiilor de echilibru rezultă, odată cu constanta K, raportul constantelor de viteză k_1 și k_2. Cunoscînd constanta K, se poate deduce, cu ajutorul ecuației (XI, 1—6). suma constantelor de viteză din variația concentrațiilor cu timpul. În felul acesta pot fi determinate ambele constante de viteză.

În absența unei concentrații inițiale din A_2, $a_2 = 0$ și ecuația (XI, 1—4) ia forma mai simplă :

$$-(k_1 + k_2)\, t = \ln \frac{k_1(a_1 - x) - k_2 x}{k_1 a_1}$$

sau :

$$-(k_1 + k_2) t = \ln \frac{(k_1 + k_2)(a_1 - x) - k_2 a_1}{k_1 a_1}. \qquad \text{(XI, 1—7)}$$

La echilibru :

$$\frac{x_e}{a_1 - x_e} = \frac{k_1}{k_2} \qquad \text{(XI, 1—8)}$$

sau :

$$\frac{a_1 - x_e}{a_1} = \frac{k_2}{k_1 + k_2}. \qquad \text{(XI, 1—9)}$$

Din (XI, 1—7) și (XI, 1—8) rezultă :

$$(k_1 + k_2)\, t = \ln \frac{k_1(a_1 - x_e)}{k_2[(a_1 - x) - (a_1 - x_e)]},$$

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care, ţinînd seama de (XI, 1—7), devine :

$$(k_1 + k_2)\, t = \ln \frac{a_1 - (a_1 - x_e)}{(a_1 - x) - (a_1 - x_e)} \cdot \qquad \text{(XI, 1—10)}$$

Punînd : $a_1 - (a_1 - x_e) = a$, rezultatul (XI, 1—10) poate fi pus sub forma :

$$(k_1 + k_2)\, t = \ln \frac{a}{a - x} \cdot$$

Această expresie ne arată că sistemul se apropie de echilibru ca un proces de ordinul întîi, a cărui constantă de viteză este egală cu suma constantelor de viteză ale celor două reacţii opuse.

Ecuaţiile cinetice deduse mai înainte sînt urmate de reacţiile de schimb izotopic şi de izomerizările *cis-trans* care au loc în fază gazoasă.

După gradul de complexitate, urmează reacţia de ordinul întîi-doi :

$$A_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A_2 + A_3$$

Presupunînd că A_2 şi A_2 lipsesc la începutul procesului, viteza de reacţie este :

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x^2 - k_1(a - x), \qquad \text{(XI, 1—11)}$$

a fiind concentraţia iniţială a reactantului. La echilibru $\frac{dx}{dt} = 0$ şi rezultă :

$$k_2\, x_e^2 = k_1(a - x_e). \qquad \text{(XI, 1—12)}$$

unde x_e este diminuarea de concentraţie a reactantului la echilibru.

Înlocuind valoarea constantei k_2 din (XI, 1—12) în (XI, 1—11) rezultă :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{a - x_e}{x_e^2}\left[x^2 + \frac{x_e^2}{a - x_e}\, x - \frac{x_e^2}{a - x_e}\, a\right]. \qquad \text{(XI, 1—13)}$$

Integrînd se obţine :

$$\int \frac{dx}{x^2 + \frac{x_e^2}{a - x_e}\, x - \frac{x_e^2}{a - x_e}\, a} = k_1 \frac{a - x_e}{x_e^2}\, t + C. \qquad \text{(XI, 1—14)}$$

Efectuînd integrarea după regulile cunoscute, se ajunge la rezultatul :

$$k_1 \frac{a - x_e}{x_e^2}\, t = \frac{a - x_e}{x_e(x_e - 2a)} \ln \frac{x(a - x_e) + a x_e}{(x - x_e)(a - x_e)} - C. \qquad \text{(XI, 1—15)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Constanta de integrare se determină din condițiile inițiale :

$$C = \frac{a - x_e}{x_e(x_e - 2a)} \ln \frac{a x_e}{x_e(x_e - a)} .$$

Se obține rezultatul final :

$$k_1 t = \frac{x_e}{2a - x_e} \ln \frac{x(a - x_e) + a x_e}{a(x_e - x)} . \qquad \text{(XI, 1—16)}$$

Cunoscînd constanta k_1, se poate obține constanta k_2 din ecuația (XI, 1—12)

După această schemă poate fi tratată reacția de descompunere a etanului în etilenă și hidrogen [1] :

$$C_2H_6 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C_2H_4 + H_2$$

Măsurătorile la mai multe temperaturi, conduc la următarele expresii generale ale constantelor de viteză :

$$\log k_1 = 15{,}12 - \frac{73\,170}{4{,}57\,T}, \quad \log k_2 = 8{,}457 - \frac{43\,150}{4{,}57\,T},$$

presiunea fiind exprimată în atmosfere, iar energiile de activare, în calorii. Din aceste date rezultă :

$$\log K = \log \frac{k_1}{k_2} = 6{,}66 - \frac{30\,020}{4{,}57\,T} .$$

Prin măsurători directe de echilibru, se obține :

$$\log K = 6{,}31 - \frac{31\,220}{4{,}57\,T} .$$

Concordanța dintre valorile experimentale ale constantei de echilibru și cele deduse din constantele cinetice este satisfăcătoare.

După schema mai simplă :

$$A_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2A_2$$

---

[1]) Pentru o discuție amplă privitoare la această reacție : K. J. Laidler, „Chemical Kinetics", London, 1965, p. 400.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pot fi tratate: descompunerea hexafeniletanului, disocierea bromului:

$$(C_6H_5)_3 \equiv C - C \equiv (C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2\,(C_6H_5)_3 \equiv C$$

$$Br_2 \rightleftarrows 2\,Br$$

recombinarea radicalilor în fază gazoasă etc.

Reacțiile opuse de ordinul al doilea pot fi reprezentate prin schema:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

Viteza de reacție este acum dată de ecuația

$$\frac{dx}{dt} = k_2\,(c + x)\,(d + x) - k_1(a - x)\,(b - x), \qquad (XI, 1\text{-}16')$$

în care a, b, c, d sînt concentrațiile inițiale ale reactanților și produșilor de reacție. Desfăcînd parantezele și ordonînd după puterile variabilei x, rezultă:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha + \beta x + \gamma x^2,$$

unde: $k_2 cd - k_1 ab = \alpha$, $k_1(a + b) + k_2(c + d) = \beta$, $k_2 - k_1 = \gamma$. Ecuația de integrat este astfel de forma:

$$\frac{dx}{\alpha + \beta x + \gamma x^2} = dt. \qquad (XI, 1-17)$$

Forma particulară a integralei este complicată și depinde de relațiile dintre coeficienții α, β, γ. Punînd

$$\alpha + \beta x + \gamma x^2 = \gamma\left(x^2 + \frac{\beta}{\gamma}x + \frac{\alpha}{\gamma}\right) = \gamma\left[\left(x + \frac{\beta}{2\gamma}\right)^2 + \frac{4\alpha\gamma - \beta^2}{4\gamma^2}\right],$$

diferența $\beta^2 - 4\alpha\gamma$ este totdeauna pozitivă, deoarece făcînd înlocuirile, rezultă:

$$\beta^2 - 4\alpha\gamma = k_1^2(a-b)^2 + k_2^2(c-d)^2 + 2k_1k_2[(a+b)(c+d) + 2ab + 2cd],$$

unde cantitățile din dreapta egalității sînt toate pozitive. Făcînd substituția:

$$\beta^2 - 4\alpha\gamma = q,$$

rămîne de efectuat integrarea ecuației:

$$\int \frac{dx}{\left(x + \frac{\beta}{2\gamma}\right)^2 - \frac{q}{4\gamma^2}} = \gamma t + C. \qquad (XI, 1-18)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Descompunînd numitorul în fracții simple și integrînd, rezultă:

$$\ln \frac{x + \dfrac{\beta - q^{1/2}}{2\gamma}}{x + \dfrac{\beta + q^{1/2}}{2\gamma}} = \gamma t + C. \qquad \text{(XI, 1—19)}$$

Constanta de integrare se deduce din condițiile inițiale ($x = 0$, cînd $t = 0$):

$$C = \ln \frac{\beta - q^{1/2}}{\beta + q^{1/2}}.$$

Ecuația cinetică ia astfel forma finală:

$$\gamma t = \ln \frac{(\beta + q^{1/2})\left(x + \dfrac{\beta - q^{1/2}}{2\gamma}\right)}{(\beta - q^{1/2})\left(x + \dfrac{\beta + q^{1/2}}{2\gamma}\right)}, \qquad \text{(XI, 1—20)}$$

care poate fi utilizată experimental dacă se cunoaște cel puțin raportul constantelor de viteză. Acest raport se obține din concentrațiile de echilibru.

Dacă în momentul inițial sînt prezenți numai reactanții A, B, expresia vitezei (XI, 1—16′) devine:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x^2 - k_1 (a - x)\ (b - x). \qquad \text{(XI, 1—21)}$$

Procedînd ca și în cazul precedent, se obține:

$$\int \frac{dx}{\alpha + \beta x + \gamma x^2} = t + C,$$

unde: $\alpha = -k_1 ab$, $\beta = k_1(a + b)$, $\gamma = k_2 - k_1$. Punînd:

$$\alpha + \beta x + \gamma x^2 = \gamma \left[\left(\alpha + \frac{\beta}{2\gamma}\right)^2 + \frac{4\alpha\gamma - \beta^2}{4\gamma^2}\right],$$

unde $\beta^2 - 4\alpha\gamma = q$ fiind totdeauna pozitiv, rezultă:

$$\gamma t = \ln \frac{(\beta + q^{1/2})\left(x + \dfrac{\beta - q^{1/2}}{2\gamma}\right)}{(\beta - q^{1/2})\left(x + \dfrac{\beta + q^{1/2}}{2\gamma}\right)},$$

constantelor α, β, γ revenindu-le noile semnificări.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

O importanţă deosebită prezintă sistemele în care $a = b$, $c = d = 0$. În acest caz expresia vitezei din (XI, 1—21) se simplifică :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_2 x^2 - k_1 (a - x)^2. \qquad \text{(XI, 1—22)}$$

Constanta k_2 poate fi obţinută din condiţia de echilibru :

$$k_2 x_e^2 = k_1 (a - x_e)^2.$$

Introducînd-o în (XI, 1—22) rezultă

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1 \frac{a(x - 2x_e)}{x_e^2} \left[x^2 + \frac{2 x_e^2}{(a - 2x_e)} x - \frac{x_e^2}{a(a - 2x_e)} a^2 \right]. \qquad \text{(XI, 1—23)}$$

Integrînd :

$$\int \frac{\mathrm{d}x}{x^2 + \frac{2x_e^2}{(a - 2x_e)} x - \frac{x_e^2}{a(a - 2x_e)} a^2} = k_1 \frac{a(a - 2 x_e)}{x_e^2} t + C, \qquad \text{(XI, 1—24)}$$

se obţine o expresie care poate fi tratată ca şi (XI, 1—14). Se ajunge în sfîrşit la rezultatul :

$$k_1 t = \frac{x_e}{2a (a - 2x_e)} \ln \frac{x(a - 2x_e) + a x_e}{a (x_e - x)}. \qquad \text{(XI, 1—25)}$$

O aplicaţie interesantă găseşte ecuaţia (XI, 1—25) la cinetica reacţiei de descompunere a acidului iodhidric

$$2\,\mathrm{HI} \rightleftarrows \mathrm{H_2} + \mathrm{I_2}$$

studiată de Bodenstein [1]). În tabloul XI—1 sînt date cîteva rezultate obţinute într-un set de experienţe. Avînd în vedere dificultăţile experimentale, concordanţa dintre valorile constantei de viteză k_1, trebuie considerată ca satisfăcătoare.

Rezultate concordante cu prevederile teoretice s-au obţinut şi pentru reacţia inversă, de formare a acidului iodhidric din hidrogen şi iod.

---

[1]) M. Bodenstein, *Z. phys Chem.*, 29, 295, (1899). Pentru alte opinii asupra acestei reacţii, C. N. Hinshelwood, „Reaktionskinetik gasförmiger Systeme", traducere din l. engleză, Leipzig, 1925, p. 39.

Z.G. Szabo, „Fortschritte der Kinetik der homogenen Gasreaktionen", Darmstadt, 1963, p. 152.

BCU FSC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În tratarea reacțiilor opuse ne-am folosit de ideea că la echilibru, viteza de reacție este egală cu zero. Constanta de echilibru rezultă atunci ca raportul dintre constantele de viteză ale reacției directe și inverse. Această deducere *cinetică* a constantei de echilibru inspirată din lucrările lui Guldberg și Waage [1]), are o valabilitate limitată la reacțiile simple pentru care ordinul de reacție este egal cu suma coeficienților stoechiometrici din ecuația chimică. Pentru reacții complexe însă, deducerea riguroasă a legii echilibrului chimic necesită o cale mai lungă [2]). Totuși, deducerea aplicată la reacțiile simple poate fi generalizată și utilizată și pentru reacții complexe, pentru care în funcție de concentrațiile de echilibru ale participanților la reacție, rămîne valabilă aceeași expresie a constantei de echilibru.

TABLOUL XI – 1

Descompunerea acidului iodhidric la 683°K. $a = 4{,}46$, $x_e = 0{,}938 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1}

t, minute	$10^3\ x$	$10^2\ k_1$ mol^{-1}·s^{-1}
50	2,79	5,08
100	4,95	5,04
150	6,16	4,59
200	7,37	4,89

2. REACȚII PARALELE

Pentru exemplificarea reacțiilor paralele poate servi schema competitivă

$$\begin{array}{ccccc} & & \overset{k_2}{\leftarrow} & & \\ A_2 & & A_1 & \overset{k_3}{\rightarrow} & A_3 \\ & & \downarrow k_4 & & \\ & & A_4 & & \end{array}$$

după care de la un reactant A_1 se dezvoltă mai multe reacții, cu constante de viteză diferite. Viteza cu care se consumă reactantul A_1 este dată de expresia:

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_2\,[A_1] + k_3\,[A_1] + k_4\,[A_1], \qquad (XI,\ 2—1)$$

în care $[A_1]$ este concentrația reactantul lui iar k_2, k_3 k_4, constantele de viteză ale celor trei procese paralele. Expresia (XI, 2—1) mai poate fi scrisă sub forma

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k\,[A_1] \qquad (XI,\ 2—2)$$

unde:

$$k = k_2 + k_3 + k_4. \qquad (XI,\ 2—3)$$

---

[1]) Vol. I, 1, p. 49.

[2]) Pentru o analiză amănunțită: A. A. Frost. R. G. Pearson, op.cit., p. 176; A. A. Frost, *J.Chem.Educ.*, 18, 272 1941).

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Integrînd ecuaţia (XI, 2—2) se obţine :

$$[A_1] = [A_1]_0 \, e^{-kt}. \qquad \text{(XI, 2—4)}$$

Dacă concentraţiile iniţiale satisfac condiţiile: $[A_1]_0 \neq 0$, $[A_2]_0 \neq 0$, $[A_3]_0 \neq 0$, $[A_4]_0 \neq 0$, atunci variaţia concentraţiilor produşilor de reacţie A_2, A_3, A_4, cu timpul este dată de următoarele ecuaţii :

$$[A_2] = [A_2]_0 + \frac{k_2}{k} [A_1]_0 \, e^{-kt}, \qquad \text{(XI, 2—5)}$$

$$[A_3] = [A_3]_0 + \frac{k_3}{k} [A_1]_0 \, e^{-kt}, \qquad \text{(XI, 2—6)}$$

$$[A_4] = [A_4]_0 + \frac{k_4}{k} [A_1]_0 \, e^{-kt}. \qquad \text{(XI, 2—7)}$$

Dacă $[A_2]_0 = [A_3]_0 = [A_4]_0 = 0$, ecuaţiile precedente se simplifică şi rezultă :

$$\frac{[A_3]}{[A_2]} = \frac{k_3}{k_2}, \quad \frac{[A_4]}{[A_2]} = \frac{k_4}{k_2} \qquad \text{(XI, 2—8)}$$

sau : $[A_2] : [A_3] : [A_4] = k_2 : k_3 : k_4$. În acest caz raportul între concentraţiile produşilor nu depinde de timp ci numai de raportul constantelor de viteză corespunzătoare.

Dintre constantele de viteză care figurează în ecuaţiile de sus, constanta totală k poate fi determinată din dependenţa concentraţiei reactantului A_1 de timp (ecuaţia (XI, 2—4) ; alte două constante pot fi evaluate cu ajutorul celor două ecuaţii (XI, 2—8) iar a treia poate fi atunci dedusă din (XI, 2—3).

Izomerizarea d-pinenului în fază gazoasă are loc după schema descrisă [1] :

$$\text{dl-limonen} \xleftarrow{k_2} \text{d-pinen} \xrightarrow{k_3} \text{allo-ocimen}$$
$$\downarrow k_4$$
$$\text{dl-pinen}$$

Cele trei constante de viteză au următoarele valori :

$k_2 = 3 \cdot 10^{11} \, e^{-\frac{37\,000}{RT}}$, $k_3 = 6 \cdot 10^{13} \, e^{-\frac{42\,700}{RT}}$ şi $k_4 = 1 \cdot 10^{14} \, e^{-\frac{44\,200}{RT}}$. Energia totală de activare E este legată de energiile de activare ale reacţiilor paralele prin relaţia

$$E = \frac{k_2 E_2 + k_3 E_3 + k_4 E_4}{k_2 + k_3 + k_4}, \qquad \text{(XI, 2—9)}$$

---

[1] A. A. Frost, R. Gr. Pearson, op.cit., p. 318.

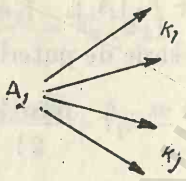
care rezultă din aplicarea ecuației lui Arrhenius:

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}t} = \frac{E}{RT^2} = \frac{\mathrm{d}\ln(k_2 + k_3 + k_4)}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}(k_2 + k_3 + k_4)}{(k_2 + k_3 + k_4)\,\mathrm{d}T} =$$

$$= \frac{k_2 E_2 + k_3 E_3 + k_4 E_4}{(k_2 + k_3 + k_4) RT^2}.$$

La 190°C, valorile constantelor k_2, k_3, k_4 duc la o energie totală de activare E, egală cu 40 kcal, care, avînd în vedere dificultățile legate de studiul reacțiilor separate, concordă satisfăcător cu valoarea sa experimentală, de 43 kcal.

În același fel pot fi tratate reacțiile paralele care se desfășoară după schema generală:



Astfel, vitezei de reacție îi revine expresia:

$$-\frac{\mathrm{d}[A_1]}{\mathrm{d}t} = \sum_j k_j [A_1]. \qquad \text{(XI, 2—10)}$$

Concentrația $[A_i]$ a oricărui component devine:

$$[A_i] = [A_i]_0 + \frac{k_i}{\sum_j k_j} [A_1]_0 \, e^{-\sum_j k_j t}. \qquad \text{(XI, 2—11)}$$

Raportul concentrațiilor a doi produși de reacție A_i, A_j este dat de expresia:

$$\frac{[A_i] - [A_i]_0}{[A_j] - [A_j]_0} = \frac{k_i}{k_j}$$

și depinde numai de raportul constantelor de viteză.

Ca exemplu de reacții paralele cu participarea unei reacții de *ordinul al doilea* vom considera sistemul:

$$\begin{cases} A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \\ 2A_1 \xrightarrow{k_2} A_3 \end{cases}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Variația concentrației reactantului A_1 este dată de expresia:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1] - k_2[A_1]^2, \qquad \text{(XI, 2—12)}$$

în care $[A_1]$ reprezintă concentrația acestuia. Integrînd, rezultă:

$$\ln \frac{[A_1]_0}{[A_1]} \cdot \frac{(k_1 + k_2[A_1])}{(k_1 + k_2[A_1]_0)} = k_1 t. \qquad \text{(XI, 2—13)}$$

Pentru a obține constantele de viteză k_1 și k_2 se face substituția $\frac{[A_1]_0}{[A_1]} = \alpha$, se scrie ecuația rezultată sub forma:

$$\frac{k_1 + k_2[A_1]_0}{\alpha k_1 + k_2[A_1]_0} = e^{-k_1 t} \qquad \text{(XI, 2—14)}$$

și se dezvoltă exponențiala în serie de puteri:

$$\frac{k_1 + k_2[A_1]_0}{\alpha k_1 + k_2[A_1]_0} = 1 - k_1 t + \frac{(k_1 t)^2}{2!} - \frac{(k_1 t)^3}{3!} + \ldots \qquad \text{(XI,2—15)}$$

Expresia rezultată se aduce sub forma:

$$[A_1]_0 = \frac{\alpha - 1}{k_2 t\left(1 - \frac{k_1 t}{2!} + \frac{(k_1 t)^2}{3!} + \ldots\right)} - \alpha \frac{k_1}{k_2}. \qquad \text{(XI, 2—16)}$$

Punînd, *aproximativ*, $1 - \frac{k_1 t}{2!} + \frac{(k_1 t)^2}{3!} \ldots \sim 1$,

se obține:

$$[A_1]_0 = \frac{\alpha - 1}{k_2 t} - \alpha \frac{k_1}{k_2}. \qquad \text{(XI, 2—17)}$$

Din (XI, 2—17) se pot determina constantele k_1 și k_2, prin iterație.

După această schemă a putut fi tratată descompunerea dimetil mercurului [1]).

3. REACȚII CONSECUTIVE

Un sistem de n reacții monomoleculare consecutive poate fi reprezentat prin schema:

$$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3 \ \ldots\ \xrightarrow{k_{n-1}} A_n \xrightarrow{k_n} A_{n+1}$$

---

[1]) K. B. Yerrick, M. E. Russel, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3752 (1964).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Vom începe însă cu cel mai simplu set, format din două reacții consecutive :

$$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$$

căruia i s-a acordat o deosebită atenție atît teoretică cît și practică [1]). Variația concentrațiilor cu timpul este descrisă prin următoarele ecuații diferențiale :

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1 [A_1], \qquad \text{(XI, 3—1)}$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1 [A_1] - k_2 [A_2], \qquad \text{(XI, 3—2)}$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_2 [A_2]. \qquad \text{(XI,3—3)}$$

Evoluția concentrației reactantului A_1 se obține imediat prin integrarea directă a primei ecuații :

$$[A_1] = [A_1]_0 \, e^{-k_1 t}. \qquad \text{(XI, 3—4)}$$

Introducînd acest rezultat în (XI, 3—2) se obține ecuația diferențială liniară de ordinul întîi :

$$\frac{d[A_2]}{dt} + k_2 [A_2] = k_1 [A_1]_0 \, e^{-k_1 t}, \qquad \text{(XI,3—5)}$$

a cărei soluție generală poate fi reprezentată prin suma unei soluții particulare determinată de expresia $e^{-k_1 t}$ din dreapta egalității și a soluției generale $e^{-k_2 t}$ a ecuației fără membrul al doilea. Soluția generală este formată din combinația liniară a acestora :

$$[A_2] = \alpha_1 e^{-k_2 t} + \alpha_2 e^{-k_1 t}, \qquad \text{(XI, 3—6)}$$

constantele α_1 și α_2 urmînd să fie determinate din ecuația originară (XI, 3—5) și condițiile inițiale. Astfel, introducînd expresia concentrației $[A_2]$ din (XI, 3—6) în (XI, 3—5) se obține relația :

$$\alpha_2 = \frac{k_1 [A_1]_0}{k_2 - k_1}.$$

[1]) Pentru bibliografie : C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, op. cit., 2. Capitolul 1 întocmit de Z. Gr. Szabó, p. 17, 79.

Înlocuind acest rezultat în soluţia generală (XI, 3—6):

$$[A_2] = \alpha_1 e^{-k_2 t} + \frac{k_1 [A_1]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}$$

şi apelînd la condiţiile iniţiale ($[A_2] = [A_2]_0$ cînd $t = 0$), rezultă:

$$\alpha_1 = [A_2]_0 - \frac{k_1 [A_1]_0}{k_2 - k_1}.$$

Soluţia generală ia astfel forma:

$$[A_2] = [A]_{20} e^{-k_2 t} + \frac{k_1 [A_1]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \qquad (XI, 3—7)$$

Dacă $[A_2]_0 \neq 0$, rezultatul poate fi pus sub forma echivalentă:

$$\frac{[A_2]}{[A_2]_0} = e^{-k_2 t} + \frac{k_1 \frac{[A_1]_0}{[A_2]_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

Concentraţia $[A_3]$ se obţine înlocuind expresiile concentraţiilor $[A_1]$ şi $[A_2]$ în ecuaţia:

$$[A_1] + [A_2] + [A_3] = [A_1]_0 + [A_2]_0 + [A_3]_0$$

şi rezolvînd în raport cu $[A_3]$. Rezultă astfel:

$$[A_3] = [A_3]_0 + [A_1]_0 \{1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})\} + [A_2]_0 (1 - e^{-k_2 t}). \qquad (XI, 3—8)$$

Concentraţia reactantului A_1 scade exponenţial cu timpul. Concentraţia $[A_3]$, creşte continuu cu timpul, după o lege complicată. Variaţia concentraţiei $[A_2]$ depinde de concentraţiile iniţiale $[A_1]_0$ şi $[A_2]_0$ şi de constantele de viteză k_1, k_2. Potrivit ecuaţiei (XI, 3—2) coeficientul unghiular al curbei $[A_2]$ — timp este pozitiv cînd $k_1[A_1] > k_2[A_2]$, se anulează cînd $k_1[A_1] = k_2[A_2]$ şi devine negativ cînd $k_1[A_1] < k_2[A_2]$: concentraţia $[A_2]$ trece deci printr-un maxim. Timpul t_{max}, necesar pentru ca $[A_2]$ să atingă valoarea sa maximă, poate fi dedus din (XI, 3—7), anulînd cîtul diferenţial $\frac{d[A_2]}{dt}$ şi rezolvînd în raport cu t. Se obţine:

$$t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \left[1 + \frac{[A_2]_0}{[A_1]_0} - \frac{k_2}{k_1} \frac{[A_2]_0}{[A_1]_0} \right]. \qquad (XI, 3—9)$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece ecuația (XI, 3—9) are o singură soluție, curba $[A_2] - t$ prezintă un singur extremum. Raportul $\frac{[A_2]}{[A_2]_0}$ fiind inițial pozitiv și tinzînd la zero pentru $t \to \infty$, acest extremum nu poate fi decît un maxim. Condițiile necesare pentru existența unui maxim pot fi determinate din valoarea pantei inițiale a curbei. Din ecuația (XI, 3—2) se obține pentru panta inițială:

$$\left(\frac{d[A_2]}{dt}\right)_0 = k_1 [A_1]_0 - k_2 [A_2]_0.$$

Aceasta este pozitivă dacă $k_1 [A_1]_0 > k_2 [A_2]_0$ și concentrația $[A_2]$ trece printr-un maxim după care scade tinzînd asimptotic spre zero. Panta este negativă cînd $k_1 [A_1]_0 < k_2 [A_2]_0$. În acest caz nu este posibil un maxim și concentrația $[A_2]$ descrește monoton cu timpul pînă la valoarea $[A_2] = 0$ (cînd $t = \infty$) (fig. XI—1).

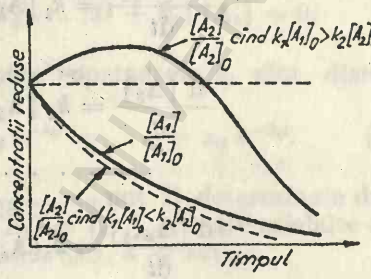


Fig. XI — 1. — Variația concentrațiilor cu timpul pentru o reacție $A_1 \to A_2 \to A_3$.

Expresiile (XI, 3—9), (XI, 3—7) și (XI, 3—8), care reprezintă dependența de timp a concentrațiilor $[A_1]$, $[A_2]$ și $[A_3]$, se simplifică prin introducerea parametrilor și variabilelor fără dimensiuni:

$$\alpha_1 = \frac{[A_1]}{[A_1]_0}, \quad \alpha_2 = \frac{[A_2]}{[A_1]_0}, \quad \alpha_3 = \frac{[A_3]}{[A_1]_0}, \quad \tau = k_1 t, \quad \chi = \frac{k_2}{k_1}, \tag{XI, 3—10}$$

devenind respectiv:

$$\alpha_1 = e^{-\tau}, \quad \alpha_2 = \frac{1}{\chi - 1}(e^{-\tau} - e^{-\chi\tau}), \quad \alpha_3 = 1 + \frac{1}{1-\chi}(\chi e^{-\tau} - e^{-\chi\tau}). \tag{XI,3—11}$$

În decursul reacției α_1, α_2, α_3 rămîn în domeniul 0 — la 1. Se dovedește util ca pe lîngă acestea să se mai introducă cantitatea adimensională α_4, definită prin ecuația $\alpha_4 = \alpha_2 + 2\alpha_3$. Din ultimele două ecuații din (XI, 3—11) se obține:

$$\alpha_4 = 2 - \frac{1-2\chi}{1-\chi} e^{-\tau} - \frac{1}{1-\chi} e^{\chi\tau}. \tag{XI,3—12}$$

Mărimea α_4 variază între 0 și 2.

Sînt puține reacții chimice a căror cinetică se încadrează în schema sistemului de două reacții consecutive. Dezintegrările radioactive care implică două sau mai multe trepte consecutive urmează însă precis această schemă.

Tratarea aplicată sistemului de două reacții consecutive poate fi extinsă și la o secvență de n reacții de ordinul întîi :

$$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3 \xrightarrow{k_3} \dots \xrightarrow{k_{n-1}} A_n \xrightarrow{k_n} A_{n+1}$$

Variația concentrațiilor cu timpul este dată de următorul set de ecuații diferențiale liniare :

$$\frac{d\,[A_1]}{dt} = -k_1\,[A_1], \qquad \text{(XI, 3—13)}$$

$$\frac{d\,[A_2]}{dt} = k_1\,[A_1] - k_2\,[A_2], \qquad \text{(XI, 3—14)}$$

$$\frac{d\,[A_3]}{dt} = k_2\,[A_2] - k_3\,[A_3], \qquad \text{(XI, 3—15)}$$

. . . . . .

$$\frac{d\,[A_{n+1}]}{dt} = k_n[A_n]\cdot \qquad \text{(XI, 3—16)}$$

Aceste ecuații pot fi scrise într-o formă simbolică convenabilă, punînd $D = \frac{d}{dt}$:

$$(D + k_1)\,[A_1] = 0, \qquad \text{(XI, 3—17)}$$

$$(D + k_2)\,[A_2] = k_1\,[A_1], \qquad \text{(XI, 3—18)}$$

$$(D + k_3)\,[A_3] = k_2\,[A_2], \qquad \text{(XI, 3—19)}$$

. . . . . .

$$(D + k_i)\,[A_i] = k_{i-1}\,[A_{i-1}]. \qquad \text{(XI, 3—20)}$$

Diferențiind ecuația (XI, 3—18) :

$$D(D + k_2)\,[A_2] = D\,k_1\,[A_1] = k_1\,D\,[A_1]$$

și înlocuind cîtul diferențial $D\,[A_1]$ prin expresia sa obținută din (XI, 3—17) rezultă :

$$D\,[A_1] = -k_1\,[A_1] = -(D + k_2)\,[A_2].$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înlocuind cîtul diferențial $D\,[A_1]$ în ecuația precedentă:

$$D(D + k_2)\,[A_2] = -\,k_1\,(D + k_2)\,[A_2]$$

și rearanjînd factorii, se obține expresia:

$$(D + k_1)\,(D + k_2)\,[A_2] = 0. \qquad \text{(XI, 3—21)}$$

Este o ecuație diferențială liniară de ordinul al doilea a cărei soluție este de forma:

$$[A_2] = \alpha_{21}\,e^{-k_1 t} + \alpha_{22}\,e^{-k_2 t}. \qquad \text{(XI, 3—22)}$$

Procedînd la fel, prin diferențieri și eliminări succesive se obține următoarea ecuație diferențială de ordinul i:

$$(D + k_1)\,(D + k_2)\,(D + k_3)\ldots(D + k_i)\,[A_i] = 0, \qquad \text{(XI, 3—23)}$$

a cărei soluție generală, cînd toate constantele k_i sînt distincte, este:

$$[A_i] = \alpha_{i1}\,e^{-k_1 t} + \alpha_{i2}\,e^{-k_2 t} + \ldots + \alpha_{ii}\,e^{-k_i t}. \qquad \text{(XI, 3—24)}$$

Constantele de integrare $\alpha_{i1}, \alpha_{i2}\ldots\alpha_{ii}$ pot fi determinate din condițiile inițiale. Astfel, dacă la $t = 0$, $[A_1] = [A_1]_0$ și toate celelalte concentrații inițiale sînt egale cu zero, rezultă din (XI, 3 — 24):

$$\alpha_{i1} + \alpha_{i2} + \alpha_{i3} + \ldots + \alpha_{ii} = 0.$$

Diferențiind succesiv ecuația (XI, 3—24) în raport cu timpul, pentru $t = 0$, se obțin ecuațiile:

$$k_1\,\alpha_{i1} + k_2\,\alpha_{i2} + \ldots + k_i\,\alpha_{ii} = 0,$$

$$k_1^2\,\alpha_{i1} + k_2^2\,\alpha_{i2} + \ldots + k_i^2\,\alpha_{ii} = 0,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$k_1^{i-2}\,\alpha_{i1} + k_2^{i-2}\,\alpha_{i2} + \ldots + k_i^{i-2}\,\alpha_{ii} = 0.$$

Totodată se poate demonstra valabilitatea următoarelor două ecuații[1]):

$$k_1^{i-1}\,\alpha_{i1} + k_2^{i-1}\,\alpha_{i2} + \ldots + k_i^{i-1}\,\alpha_{ii} = \left(\prod_{j=2}^{i} k_j\right)[A_1]\,0,$$

$$k_1^{i}\,\alpha_{i1} + k_2^{i}\,\alpha_{i2} + \ldots + k_i^{i}\,\alpha_{ii} = -\left(\prod_{j=2}^{i} k_j\right)[A_2]_0.$$

[1]) S. W. Benson, „The Foundations of Chemical Kinetics", New York, Toronto, London. 1960, p. 37.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cînd toate constantele de viteză sînt distincte, acest sistem de ecuații poate fi rezolvat după metode standard și se obțin constantele α în funcție de k_i și $[A_i]_0$.

Dacă două din constantele de viteză sînt egale, soluția este puțin diferită. Astfel, dacă spre exemplu $k_1 = k_2$ soluția devine:

$$[A_i] = \alpha_{i1} e^{-k_1 t} + \alpha_{i2} t e^{-k_2 t} + \ldots + \alpha_{ii} e^{-k_i t}. \quad (XI, 3-25)$$

Cînd toate constantele sînt egale între ele, adică $k_1 = k_2 = \ldots = k_i = k$, soluția se reduce la expresia:

$$[A_i] = (\alpha_{i1} + \alpha_{i2} t + \alpha_{i3} t^2 + \ldots + \alpha_{ii} t^{i-1}) e^{-kt}. \quad (XI, 3-26)$$

Constantele α_{ij} urmează să fie determinate din condițiile inițiale. Dacă toate concentrațiile inițiale $[A_i]_0$ sînt egale cu zero, cu excepția concentrației $[A_1]_0$, soluția ia forma simplă:

$$[A_i] = \alpha_{ii} t^{i-1} e^{-kt}, \quad (XI, 3-27)$$

unde [1]):

$$\alpha_{ii} = \frac{k^{i-1} [A_1]_0}{(i-1)!}. \quad (XI, 3-28)$$

Soluția finală devine deci:

$$[A_i] = \frac{(kt)^{i-1} [A_1]_0}{(i-1)!} e^{-kt}, \quad (XI, 3-29)$$

Fiecare componentă A_i atinge o concentrație maximă după un timp t_{max} dat de relația:

$$t_{max} = \frac{i-1}{k}, \quad (XI, 3-30)$$

pentru ca apoi concentrația $[A_i]$ să scadă încet.

Erofeev [2]) a arătat că se poate obține o soluție simplă pentru cinetica unui sistem de reacții consecutive unidirecționale de ordinul întîi, introducînd așa-numiții *determinanți cinetici* [3]) care conțin constantele de viteză.

Pot fi considerate mai multe combinații posibile de *reacții consecutive de primul și al doilea ordin*. Spre exemplu:

1) $A_1 \rightarrow A_2$, $2A_2 \rightarrow A_3$ și 2) $A_1 \rightarrow A_2$, $A_2 + A_3 \rightarrow A_4$ 3) $2A_1 \rightarrow A_2$, $A_2 \rightarrow A_3$

4) $2A_1 \rightarrow A_2$, $2A_3 \rightarrow A_3$ și 5) $2A_1 \rightarrow A_2$, $A_2 + A_3 \rightarrow A_4$

---

[1]) S. W. Benson, op. cit., p. 38.
[2]) B. V. Erofeev, *Zhur. Fiz. Khim.*, 24, 721 (1950); Z. G. Szabo, op. cit., p. 22.
[3]) Determinanții cinetici și cîteva din aplicațiile lor: Apendice VIII.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sînt greu de găsit reacții (obișnuit în soluții) a căror cinetică să urmeze aceste scheme. În plus, nu există soluții pentru secvențe de reacții consecutive de ordinul al doilea deoarece ecuațiile diferențiale de integrat nu mai sînt liniare ca în cazul reacțiilor de ordinul întîi.

Ca tratare tipică să considerăm primul sistem:

$$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2$$

$$2\,A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$$

pentru care poate fi scris următorul set de ecuații diferențiale:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1], \qquad \text{(XI, 3—31)}$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2]^2, \qquad \text{(XI, 3—32)}$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_2[A_2]^2. \qquad \text{(XI, 3—33)}$$

După Jen-Yuan Chien [1]) concentrația produsului intermediar A_2 este dată de expresia [2]):

$$[A_2] = [A_1]_0 \left(\frac{\tau}{\chi}\right)^{1/2} \frac{i\,J_1[2i\,(\chi\tau)^{1/2}] - \beta\,H_1^{(1)}\,[2i(\chi\tau)^{1/2}]}{J_0\,[2\,i(\chi\tau)^{1/2}] + \beta\,H_0^{(1)}\,[2\,i(\chi\tau)^{1/2}]}, \qquad \text{(XI, 3—34)}$$

în care $[A_1]_0$ este concentrația reactantului A_1 în momentul inițial;

$$\chi = [A_1]_0 \frac{k_2}{k_1}, \quad \tau = e^{-\chi t} \quad \text{și} \quad \beta = \frac{i\,J_1(2\,i\sqrt{\chi})}{H_1^{(1)}\,(2i\sqrt{\chi})}, \qquad \text{(XI, 3—35)}$$

iar J și H se referă la funcțiile lui Bessel și Hankel [3]) de primul și al doilea ordin.

Concentrația $[A_3]$ rezultă din egalitatea:

$$A_3 = \frac{1}{2}([A_1]_0 - [A_1] - [A_2]). \qquad \text{(XI, 3—36)}$$

Concentrația maximă a intermediarului A_2 rezultă introducînd condițiile $[A_1] = [A_1]_0$, $[A_2]_0 = 0$ la timpul $t = 0$:

$$\frac{[A_2]_{max}}{[A_1]_0} = \left(\frac{\tau_{max}}{\chi}\right)^{1/2}. \qquad \text{(XI, 3—37)}$$

---

[1]) Jen-Yuan Chien, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2256 (1948).
[2]) Calculele sînt date în Apendice IX.
[3]) Vol. I, 2, Apendice VIII, p. 581.

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ / LIBRARY

La temperatură constantă, χ variază numai cu $[A_1]_0$.

Constanta de viteză k_1 poate fi determinată din variaţia concentraţiei $[A_1]$ cu timpul care, conform ecuaţiei (XI, 3—31) este dată de expresia :

$$[A_1] = [A_1]_0 \, e^{-k_1 t} .$$

Constanta k_2 rezultă din variaţia concentraţiei $[A_2]$ cu timpul, dată de (XI, 3—34). Cunoscînd concentraţia iniţială $[A_1]_0$, se deduce χ.

Stepukhovici şi Bakhareva [1]) au studiat amănunţit sistemul de reacţii consecutive :

$$A_1 \xrightarrow{k_1} 2\, A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$$

Punînd $[A_1] = a - x$, $[A_2] = x - y$, $[A_3] = y$, se pot scrie următoarele ecuaţii diferenţiale :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(\frac{a}{2} - x \right), \quad \frac{dy}{dt} = \frac{k_2}{2} \left(x - \frac{y}{2} \right)^2 . \qquad \text{(XI, 3—38)}$$

Din prima ecuaţie rezultă :

$$x = \frac{a}{2} (1 - e^{-k_1 t}), \qquad \text{(XI, 3—39)}$$

iar din prima şi a doua :

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \left[a^2 (1 - e^{-k_1 t})^2 - 2\, a\, (1 - e^{-k_1 t})\, y + y^2 \right]. \qquad \text{(XI, 3—40)}$$

Introducînd substituţia $u = x - \frac{y}{2}$ şi diferenţiind, se obţine expresia :

$$\frac{du}{dt} = a\, k_1\, e^{-k_1 t} - k_2\, u^2 . \qquad \text{(XI, 3—41)}$$

Diferenţiind de două ori şi dezvoltînd în serie funcţia exponenţială, rezultă :

$$z = 1 + b\, k_1\, t + b\, e^{-k_1 t}, \qquad \text{(XI, 3—42)}$$

$$u = x - \frac{y}{2} = \frac{\frac{a}{2} (1 - e^{-k_1 t})}{1 - b + b k_1 t + b\, e^{-k_1 t}}, \qquad \text{(XI, 3—43)}$$

---

[1]) A. D. Stepukhovici, I. F. Bakhareva, *Zur. Fiz. Khim.*, 28, 970 (1954).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde :

$$b = \frac{a\,k_2}{k_1} \quad \text{și} \quad u = \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} / k_2\,z.$$

Pentru y se obține :

$$y = 2x - 2u = a\,(1 - \mathrm{e}^{-k_1 t})\,\frac{bk_1\,t - b + b\,\mathrm{e}^{-k_1 t}}{1 - b + b\,k_1\,t + b\,\mathrm{e}^{-k_1 t}}\,. \qquad \text{(XI, 3–44)}$$

Să considerăm acum sistemul :

$$2\,A_1 \xrightarrow{k_1} A_2$$

$$A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$$

Punînd :

$$[A_1] = a - 2\,x,\ [A_2] = x - y,\ [A_3] = y,$$

se obțin următoarele ecuații diferențiale :

$$\frac{\mathrm{d}(a - 2x)}{\mathrm{d}t} = -\,k_1\,(a - 2x)^2, \qquad \text{(XI, 3–45)}$$

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = k_2\,(x - y). \qquad \text{(XI, 3–46)}$$

Soluția lor [1]) este dată de expresiile :

$$[A_1] = \frac{[A_1]_0}{\tau}\,, \qquad \text{(XI, 3–47)}$$

$$A_2 = \frac{1}{2}\,[A_1]_0 \left\{ \mathrm{e}^{-\chi(\tau-1)} + \chi\,\mathrm{e}^{-\chi\tau}\,[E\,i\,(\chi\tau) - E\,i\ \ (\chi)] - \frac{1}{\tau} \right\}, \qquad \text{(XI, 3–48)}$$

$$A_3 = \frac{1}{2}\,([A_1]_0 - [A_1] - [A_2]), \qquad \text{(XI, 3–49)}$$

în care :

$$\chi = \frac{k_2}{k_1}\,[A_1]_0,\ \tau = 1 + [A_1]_0\,k_1\,t,\ E\,i\,(x) = \int_{-\infty}^{x} \frac{\mathrm{e}^{\xi}}{\xi}\,\mathrm{d}\xi\,. \qquad \text{(XI, 3–50)}$$

[1]) Apendice X.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Concentrația maximă $[A_2]_{max}$ este dată de relația:

$$\frac{[A_2]_{max}}{[A_1]_0} = \frac{1}{2}\,\chi\tau^2_{max}. \qquad \text{(XI, 3—51)}$$

Raportul $\frac{[A_2]_{max}}{[A_1]_0}$ este independent de temperatură și descrește cînd $[A_1]_0$ crește.

Vom încheia tratarea reacțiilor consecutive cu sistemul bi-bimolecular:

$$2\,A_1 \xrightarrow{k_1} A_2$$

$$2\,A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$$

Vitezele de reacție sînt date de următoarele ecuații diferențiale:

$$\frac{d\,[A_1]}{dt} = -\,k_1[A_1]^2, \qquad \text{(XI, 3—52)}$$

$$\frac{d\,[A_2]}{dt} = \frac{k_1}{2}\,[A_1]^2 - k_2[A_2]^2, \qquad \text{(XI, 3—53)}$$

$$\frac{d\,[A_3]}{dt} = \frac{k_2}{2}\,[A_2]^2 = -\,\frac{1}{4}\left(\frac{d\,[A_1]}{dt} + 2\,\frac{d\,[A_2]}{dt}\right). \qquad \text{(XI, 3—54)}$$

Împărțind ecuația (XI, 3—53) prin (XI, 3—52) rezultă:

$$\frac{d[A_2]}{d[A_1]} = -\,\frac{1}{2} + \frac{k_2}{k_1}\left(\frac{[A_2]}{[A_1]}\right)^2. \qquad \text{(XI, 3—55)}$$

Punînd $[A_2] = [A_1]\,y$, $\chi = \frac{k_2}{k_1}$ se obține ecuația:

$$\frac{dy}{d\ln[A_1]} = \chi\,y^2 - y - \frac{1}{2}, \qquad \text{(XI, 3—56)}$$

pe care integrînd-o rezultă:

$$\ln\frac{1-\frac{y}{y_1}}{1-\frac{y}{y_2}} = (1+2\chi)^{1/2}\ln\frac{[A_1]}{[A_1]_0} \qquad \text{(XI, 3—57)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde y_1 și y_2 sînt rădăcinile, pozitivă și negativă ale ecuației $y^2 - \frac{y}{\chi} - \frac{1}{2}\chi = 0$. Dacă admitem o concentrație staționară a produsului A_2, adică $\frac{d\,[A_2]}{d\,[A_1]} = 0$, din (XI, 3—55) se obține condiția:

$$\left(\frac{[A_2]}{[A_1]}\right)_{staț.} = \left(\frac{k_1}{2k_2}\right)^{1/2} = (2\chi)^{-\frac{1}{2}}. \qquad \text{(XI, 3—58)}$$

În funcție de timp, concentrațiile participanților la sistemul de reacții consecutive, sînt date de expresiile [1]):

$$[A_1] = \frac{[A_1]_0}{\tau}, \qquad \text{(XI, 3—59)}$$

$$[A_2] = \frac{[A_1]_0}{2\chi\tau}(\mu + 1) - 2\mu \Big/ \left(1 + \frac{\mu - 1}{\mu + 1}\tau\mu\right), \qquad \text{(XI, 3—60)}$$

$$[A_3] = \frac{1}{2}\left(\frac{[A_1]_0}{2} - \frac{[A_1]}{2} - [A_2]\right), \qquad \text{(XI, 3—61)}$$

în care:

$$\chi = \frac{k_2}{k_1}, \quad \tau = 1 + [A_1]_0\, k_1 t, \quad \mu = (1 + 2\chi)^{1/2}.$$

Formînd $\frac{d\,[A_2]}{dt} = 0$ și ținînd seamă de (XI, 3—59) se obține τ_{max}, necesar pentru ca A_2 să atingă valoarea maximă $[A_2]_{max}$:

$$\tau_{max}\,\mu = \left(1 \mp \frac{(2\chi)^{1/2}}{\mu - 1}\right) \Big/ \left(1 \pm \frac{(2\chi)^{1/2}}{\mu + 1}\right), \qquad \text{(XI, 3—62)}$$

$$\frac{[A_2]_{max}}{[A_1]_0} = \left(\frac{1}{2\chi}\right)^{1/2} \tau_{max}. \qquad \text{(XI, 3—63)}$$

Din (XI, 3—37), (XI, 3—51) și (XI, 3—63) rezultă că, pentru reacțiile consecutive de primul și al doilea ordin, raportul $\frac{[A_2]_{max.}}{[A_1]_0}$ depinde numai de $[A_1]_0$. Această proprietate este pusă în evidență în figura

[1]) Apendice XI.

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

XI—2, în care s-a reprezentat raportul $\frac{[A_2]_{max}}{[A_1]_0}$ în funcţie de $[A_1]_0$. Pentru reacţiile consecutive de ordinul unu-doi şi doi-unu, raportul scade cînd $[A_1]_0$ creşte (curbele *1, 2*); prezintă însă o uşoară creştere cu $[A_1]_0$ pentru reacţiiile de ordinul doi-doi (curba *3*).

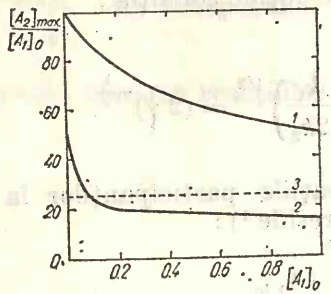


Fig. XI — 2. — Raportul $\frac{[A_2]_{max.}}{[A_1]_0}$ în funcţie de $[A_1]_0$.

4. REACŢII CONSECUTIVE COMPETITIVE

Cu mult mai numeroase şi mai variate sînt reacţiile consecutive competitive. Vom începe prezentarea cîtorva din aceste sisteme cu cazul simplu :

$$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2$$

$$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$$

pentru care ecuaţiile diferenţiale ale vitezelor sînt date de expresiile :

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1 [A_1] - k_2 [A_1][A_2], \qquad (XI, 4-1)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1 [A_1] - k_2 [A_1][A_2]. \qquad (XI, 4-2)$$

Nu pot fi date soluţii explicite pentru sistem ca în cazul reacţiilor consecutive de ordin superior dar pot fi stabilite unele relaţii cinetice utile. Astfel, împărţind ecuaţia a doua prin prima şi însemnînd cu α raportul $\frac{k_1}{k_2}$ se obţine o legătură între $[A_1]$ şi $[A_2]$:

$$\frac{d[A_2]}{d[A_1]} = \frac{k_1 [A_1] - k_2 [A_1][A_2]}{-k_1 [A_1] - k_2 [A_1][A_2]} = \frac{[A_2] - \alpha}{[A_2] + \alpha} \qquad (XI, 4-3)$$

sau, separînd variabilele :

$$\frac{\alpha + A_2}{\alpha - A_2} d[A_2] = -d[A_1]. \qquad (XI, 4-4)$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Expresia obținută poate fi integrată, cînd rezultă:

$$[A_2] + 2\alpha \ln (\alpha - [A_2]) = [A_1] + C. \qquad (XI, 4-5)$$

Constanta de integrare se determină știind că $[A_2] = 0$ cînd $[A_1] = [A_1]_0$. Se obține expresia:

$$[A_2] + 2\alpha \ln \frac{\alpha - [A_2]}{\alpha} = [A_1] - [A_1]_0. \qquad (XI,4-6)$$

Ea poate fi pusă sub o formă avantajoasă pentru aplicații:

$$\frac{[A_2]}{\alpha} + 2 \ln \left(1 - \frac{[A_2]}{\alpha}\right) = -\frac{[A_1]_0}{\alpha}\left(1 - \frac{[A_1]}{[A_1]_0}\right). \qquad (XI,4-7)$$

Dacă A_2 ajunge într-o stare staționară, concentrația sa staționară $[A_2]_{st.}$ este:

$$[A_2]_{st.} = \alpha. \qquad (XI, 4-8)$$

Din ecuația (XI, 4—7) se vede că $[A_2]$ nu scade la zero cînd $[A_1] = 0$. De asemenea $[A_2]$ nu ajunge la valoarea staționară decît atunci cînd $\frac{[A_1]_0}{\alpha} \geqslant 1$. Altfel, $[A_2]$ se menține la o valoare cu mult mai mică decît α.

Schema:

$$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2$$

$$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_2} 2A_2 + A_3$$

oglindește un proces autocatalitic. Admițînd că $[A_1]_0 \neq 0$ și $[A_2]_0 = [A_3]_0 = 0$ și punînd $[A_1]_0 - [A_1] = x$, viteza de reacție ia forma:

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A_1]_0 - x) + k_2 x([A_1]_0 - x) \qquad (XI, 4-9)$$

sau:

$$\frac{dx}{dt} = k_2([A_1]_0 - x)\left(\frac{k_1}{k_2} + x\right). \qquad (XI, 4-10)$$

Integrînd se obține:

$$\int \frac{dx}{([A_1]_0 - x)\left(\frac{k_1}{k_2} + x\right)} = k_2 t + C.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Efectuînd integrala rezultă :

$$\frac{1}{[A_1]_0 + \frac{k_1}{k_2}} \ln \frac{\frac{k_1}{k_2} + x}{[A_1]_0 - x} = k_2 t + C.$$

Din condiţia iniţială, $x(0) = 0$, se obţine constanta de integrare :

$$C = \frac{1}{[A_1]_0 + \frac{k_1}{k_2}} \ln \frac{k_1}{k_2 [A_1]_0}.$$

Deci :

$$\ln \frac{\frac{k_1}{k_2} + x}{[A_1]_0 - x} = \ln \frac{k_1}{k_2 [A_1]_0} + k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} + [A_1]_0 \right) t. \quad \text{(XI, 4—11)}$$

Valoarea x_{max}, la care viteza de reacţie este maximă, rezultă diferenţiind ecuaţia (XI, 4—9) în raport cu timpul şi anulînd rezultatul. Se obţine relaţia :

$$x_{max} = \frac{1}{2} \left([A_1]_0 - \frac{k_1}{k_2} \right). \quad \text{(XI,4—11')}$$

Cunoscînd-o se poate determina raportul celor două constante de viteză. Reprezentînd $\left(\frac{k_1}{k_2} + [A_1]_0 \right)$ în funcţie de t, pentru mai multe valori ale concentraţiei $[A_1]_0$, rezultă o dreaptă din a cărei pantă se deduce constanta k_2.

Înlocuind în (XI, 4—10) valoareaa x_{max} se obţine $\left(\frac{dx}{dt} \right)_{max}$:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{max} = \frac{1}{4} \left([A_1]_0 + \frac{k_1}{k_2} \right)^2. \quad \text{(XI, 4—12)}$$

Timpul t_{max} necesar pentru ca viteza să devină maximă se află înlocuind în (XI, 4—11) x prin x_{max} :

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2 [A_1]_0}}{k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} + [A_1]_0 \right)}. \quad \text{(XI, 4—13)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Și din cunoașterea timpului t_{max} pot fi determinate constantele de viteză k_1 , k_2 .

Unele reacții consecutive competitive care au loc în soluții urmează schema:

$$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} A_3$$

$$A_2 + A_3 \xrightarrow{k_2} A_4$$

Următoarele ecuații diferențiale redau variația concentrațiilor cu timpul:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1 [A_1] [A_2], \qquad \text{(XI, 4—14)}$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_1 [A_1] [A_2] - k_2 [A_2] [A_3], \qquad \text{(XI, 4—15)}$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_1 [A_1] [A_2] - k_2 [A_2] [A_3], \qquad \text{(XI, 4—16)}$$

$$\frac{d[A_4]}{dt} = k_2 [A_2] [A_3]. \qquad \text{(XI, 4—17)}$$

Împărțind ecuația a treia prin prima, rezultă:

$$\frac{d[A_3]}{d[A_1]} = -1 + \frac{k_2}{k_1} \frac{[A_3]}{[A_1]}.$$

Punînd: $[A_3] = [A_1]y$, ecuația devine:

$$\frac{dy}{d \ln [A_1]} = -1 + (\chi - 1)\, y, \qquad \text{(XI, 4 — 18)}$$

unde $\chi = \frac{k_2}{k_1}$. Integrînd, se obține expresia:

$$\ln [(\chi - 1)\, y - 1]^{\frac{1}{\chi - 1}} = \ln [A_1] + \ln C = \ln C [A_1]$$

Trecînd de la logaritmi la cantități și determinînd constanta de integrare din condiția inițială $y = 0$ cînd $[A_1] = [A_1]_0$, rezultă:

$$y = \frac{[A_3]}{[A_1]} = \frac{1}{\chi - 1} \left[1 - \left(\frac{[A_1]}{[A_1]_0} \right)^{\chi - 1} \right], \qquad \text{(XI, 4—19)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau :

$$[A_3] = \frac{[A_1]}{\chi - 1}\left[1 - \left(\frac{[A_1]}{[A_1]_0}\right)^{\chi-1}\right]. \qquad \text{(XI, 4—20)}$$

La fel se pot stabili relaţiile următoare :

$$[A_2]_0 - [A_2] = \frac{2\chi - 1}{\chi - 1}\left\{[A_1]_0 - [A_1] - \frac{[A_1]_0}{\chi - 1}\left[1 - \left(\frac{[A_1]}{[A_1]_0}\right)^{\chi}\right]\right\}, \qquad \text{(XI, 4—21)}$$

$$[A_4] = [A_1]_0 - [A_1] - [A_3] = [A_1]_0 - \frac{[A_1]}{\chi - 1}\left[\chi - \left(\frac{[A_1]}{[A_1]_0}\right)^{\chi-1}\right]. \qquad \text{(XI, 4—22)}$$

Acelaşi sistem de reacţii consecutive-competitive a fost considerat şi în cazuri speciale [1] : cînd, spre exemplu, $\chi = 0$ sau foarte mare etc...

Schema următoare este importantă pentru reacţiile care au loc în soluţii :

$$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} A_3 + A_4$$

$$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_2} A_4 + A_5$$

Se poate scrie următorul set de ecuaţii diferenţiale :

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1][A_2] - k_2[A_1][A_3], \qquad \text{(XI, 4—23)}$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_1[A_1][A_2], \qquad \text{(XI, 4—24)}$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_1[A_1][A_2] - k_2[A_1][A_3], \qquad \text{(XI, 4—25)}$$

$$\frac{d[A_4]}{dt} = k_1[A_1][A_2] + k_2[A_1][A_3]. \qquad \text{(XI, 4—26)}$$

Cînd $[A_1]$ este în exces, sistemul se reduce la două reacţii monomoleculare succesive. Importante sînt următoarele cazuri limită :

$k_1 \gg k_2$: În acest caz, prima treaptă este aproape terminată înainte de a începe treapta a doua. Treptele reacţiei pot fi astfel tratate ca două

[1] Z. G. Szabó, op.cit., p. 60—64.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

reacții de ordinul al doilea. Exemplu: saponificarea alcalină a esterilor acidului oxalic.

$k_1 \ll k_2$. A doua treaptă este foarte rapidă. Exemplu: în hidroliza acetalilor, hemiacetații reacționează cu mult mai repede.

$k_1 = 2\ k_2$. Este cazul saporificării diacetatului de glicerol.

În forma sa cea mai generală sistemul a fost tratat de Frost și Schwermer [1]). Pentru condițiile inițiale $[A_1]_0 = 2\ [A_2]_0$ și $[A_3]_0 = [A_4]_0 = 0$, concentrația $[A_3] = [A_1] - 2\ [A_2]$ și ecuația diferențială a vitezei ia forma:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = (2\ k_2 - k_1)\ [A_1]\ [A_2] - k_2\ [A_1]^2. \qquad \text{(XI, 4—27)}$$

Pentru integrare, se introduc variabilele adimensionale α_1, α_2, τ și parametrul χ:

$$\alpha_1 = \frac{[A_1]}{[A_1]_0},\ \alpha_2 = \frac{[A_2]}{[A_2]_0},\ \tau = [A_2]_0\ k_1\ t,\ \chi = \frac{k_2}{k_1}\cdot \qquad \text{(XI, 4—28)}$$

În locul ecuațiilor (XI, 4—23) și (XI, 4—24) se obțin expresiile:

$$\frac{d\alpha_1}{d\tau} = (2\ \chi - 1)\alpha_1\alpha_2 - 2\ \chi\ \alpha_1^2, \qquad \text{(XI, 4—29)}$$

$$\frac{d\alpha_2}{d\tau} = -2\ \alpha_1\ \alpha_2. \qquad \text{(XI, 4—30)}$$

Integrînd sistemul de ecuații diferențiale și ținînd seamă că pentru $t = 0$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ se obține pentru α_1:

$$\alpha_1 = \frac{1 - 2\chi}{2\ (1 - \chi)}\ \alpha_2 + \frac{1}{2(1 - \chi)}\ \alpha_2^{\chi}. \qquad \text{(XI, 4—31)}$$

Înlocuind α_1 în (XI, 4—29), rezultă:

$$\tau = \frac{1}{1 - 2\chi}\frac{-\chi}{}\int_{\alpha_2}^{1} \frac{d\alpha_2}{\alpha_2^2\left[1 + \frac{1}{1 - 2\ \chi}\ \alpha_2^{\chi - 1}\right]}\cdot \qquad \text{(XI, 4—32)}$$

Integrala poate fi evaluată dacă χ este un număr rațional; în caz contrar se poate recurge la interpolări dacă χ se apropie de un număr ra-

[1]) A. A. Frost, W. C. Schwermer, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4541 (1951); **74**, 1268 (1952).

țional. Pentru cazurile limită discutate mai sus se obțin următoarele simplificări :

$$k_1 \gg k_2 \ , \ \chi \sim 0 \ , \ \tau = \int_{\alpha_2}^{1} \frac{d\alpha_2}{\alpha_2(\alpha_2+1)} = \ln \frac{\alpha_2+1}{2\alpha_2} \ , \alpha_1 = \frac{\alpha_2+1}{2} \ , \qquad (XI,4-33)$$

$$k \ll k_2 \ , \ \chi \sim \infty \ , \ \tau = \int_{\alpha_1}^{1} \frac{d\alpha_2}{\alpha_2^2} = \left(\frac{1}{\alpha_2} - 1 \right) \ , \alpha_1 = \alpha_2 \ , \qquad (XI,\ 4-34)$$

$$k_1 = 2\,k_2 \ , \ \chi = \frac{1}{2} \ , \ \tau = \frac{1}{2} \int_{\alpha_2}^{1} \frac{d\alpha_2}{\alpha_2^{3/2}} = \frac{1}{\alpha_2^{1/2}} - 1 = \frac{1}{\alpha_1} - 1 \ , \ \alpha_1 = \alpha_2^{1/2}. \qquad (XI,\ 4-35)$$

Cu ajutorul ecuațiilor (XI, 4—31) și (XI, 4 — 32) pot fi calculate curbele $\alpha_1 = f(\tau)$ și $\alpha_2 = f(\tau)$: fig. XI—3 și XI—4. De asemenea a fost tabelat τ în funcție de χ și α [1]). Pentru determinarea con-

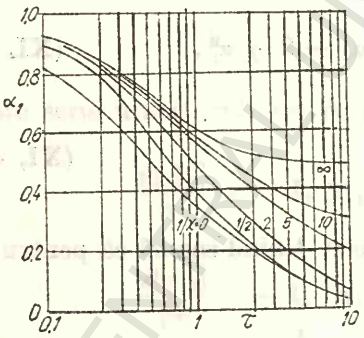


Fig. XI—3. — Concentrația relativă α_1 în funcție de τ.

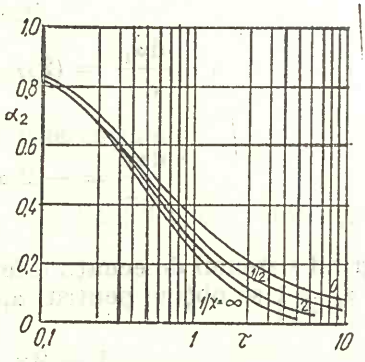


Fig. XI—4. — Concentrația relativă α_2 în funcție de τ.

stantelor k_1, k_2 și χ se poate recurge la o metodă grafică. Din date experimentale, se reprezintă, în acest scop, mărimile α_1 și α_2 în funcție de log τ. Se compară reprezentarea obținută cu curbele din figurile alăturate, după Frost și Schwermer, și se aleg cele mai asemănătoare curbelor experimentale. Se determină astfel aproximativ valoarea parametrului χ. Se deplasează apoi reprezentarea experimentală pînă cînd axele de coordonate coincid : distanța dintre cele două curbe este egală cu log $[A_2]_0\, k_1$, conform condiției :

$$\log \tau = \log \ [A_2]_0 \ k_1 + \log t.$$

[1]) A. A. Frost, R. G. Pearson, op. cit., p. 169.

Rezultate mai exacte se obțin prin așa-numita metodă a „raportului de timpi". Metoda se bazează pe faptul că raportul dintre timpii ceruți pentru două conversii diferite din substanța A_1 depinde numai de χ. Determinînd raportul de timpi dintr-o experiență, se calculează, cu ajutorul tabelelor menționate, valorile constantelor k_1, k_2 și χ. Au fost propuse și alte metode de rezolvare a ecuațiilor (XI, 4—23)—(XI, 4—26).[1])

Schema :

$$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} A_3 + A_6$$

$$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_2} A_4 + A_7$$

$$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_3} A_5 + A_7$$

$$A_1 + A_5 \xrightarrow{k_4} A_4 + A_6$$

care constă din două perechi de reacții consecutive competitive a fost tratată de Chao-Tung [2]) în legătură cu saponificarea diesterilor nesimetrici. Ecuațiile diferențiale pentru viteze sînt :

$$\frac{d[A_1]}{dx} = -k\,[A_2] - k_2\,[A_3] - k_4\,[A_5], \qquad \text{(XI, 4—36)}$$

$$\frac{d[A_2]}{dx} = -k[(A_2], \qquad \text{(XI, 4—37)}$$

$$\frac{d[A_3]}{dx} = -k_1\,[A_2] - k_2\,[A_3], \qquad \text{(XI, 4—38)}$$

$$\frac{d[A_4]}{dx} = k_2\,[A_3] + k_4\,[A_5], \qquad \text{(XI,4—39)}$$

$$\frac{d[A_5]}{dx} = k_3\,[A_2] - k_4\,[A_5], \qquad \text{(XI, 4—40)}$$

în care $dx = [A_1]\,dt$, $k = k_1 + k_3$. Admițînd condițiile inițiale : $[A_1]_0 \neq 0$, $[A_2]_0 \neq 0$, $[A_3]_0 = [A_4]_0 = [A_5]_0 = 0$, ecuația (XI, 4—37) se poate integra ușor :

$$[A_2] = [A_2]_0\,e^{-kx}. \qquad \text{(XI,4—41)}$$

---

[1]) Z. G. Szabó, op. cit., p. 64—66, unde este dată și bibliografia.

[2]) Chao-Tung, *J. Phys. Chem*, 62, 639 (1958).

Pentru celelalte concentraţii se obţin relaţiile :

$$\frac{[A_1]}{[A_2]_0} = \left(\frac{[A_1]_0}{[A_2]_0} - 2\right) + \left[2 + \frac{k_1}{k_2 - k} + \frac{k_3}{k_4 - k}\right] e^{-kx} -$$

(XI, 4—42)

$$- \frac{k_1}{k_2 - k} e^{-k_2 x} - \frac{k_3}{k_4 - k} e^{-k_4 x},$$

$$\frac{[A_3]}{[A_2]_0} = \frac{k_1}{k_2 - k} [e^{-kx} - e^{-k_2 x}]. \qquad \text{(XI, 4—43)}$$

O reprezentare a ultimei ecuaţii, cu valorile corecte ale raportului $\frac{k - k_2}{k_1}$, dă o dreaptă care trece prin originea axelor. Constantele de viteză pot fi astfel deduse.

Ultima schemă pe care o mai considerăm din această grupă :

$$A_1 + A_1 \xrightarrow{k_1} A_2$$

$$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$$

$$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_3} A_4$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$A_1 + A_n \xrightarrow{k_n} A_{n+1}$$

a fost aplicată la reacţiile de polimerizare. Poate fi scris următorul set de ecuaţii diferenţiale :

$$\frac{d[A_1]}{dt} = - k_1 [A_1]^2 - k_2 [A_1][A_2] - k_3 [A_1][A_3] \ldots - k_n [A_1][A_n].$$

(XI, 4—44)

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1 [A_1]^2 - k_2 [A_1][A_2],$$

. . . . . .

$$\frac{d[A_n]}{dt} = k_{n-1} [A_1][A_{n-1}] - k_n [A_1][A_n].$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Punînd : $[A_1]\,dt = dz$, sistemul devine :

$$\frac{d[A_1]}{dz} = -k_1[A_1] - k_2[A_2] \ldots . k_n[A_n] = -k_1[A_1] - \sum_2^\infty k_n[A_n],$$

$$\frac{d[A_2]}{dz} = k_1[A_1] - k_2[A_2], \qquad \text{(XI, 4—45)}$$

. . . . . .

$$\frac{d[A_n]}{dz} = k_{n-1}[A_{n-1}] - k_n[A_n].$$

Sistemul poate fi rezolvat cu aproximație. Dacă admitem că în expresia $\frac{d[A_1]}{dt}$ pot fi neglijați toți termenii în afară de primul, regăsim setul de ecuații diferențiale pentru un sistem de reacții consecutive de ordinul întîi $A_1 \to A_2 \to A_3 \to \ldots$ tratat mai înainte. Această aproximație este valabilă în primul stadiu al reacției cînd concentrația homologilor superiori este mult mai mică decît $[A_1]$.

O soluție pentru variația concentrației $[A_1]$ se poate ușor formula admițînd că $k_2 = k_3 = \ldots = k_n$. Atunci adunînd setul de ecuații (XI, 4—45), se obține :

$$\sum_2^\infty \frac{d[A_n]}{dz} = k_1[A_1]. \qquad \text{(XI, 4—46)}$$

Diferențiind prima ecuație din set, în raport cu z, rezultă :

$$\frac{d^2[A_1]}{dz^2} = -k_1 \frac{d[A_1]}{dz} - \sum_2^\infty k_n \frac{d[A_n]}{dz}.$$

Suma poate fi eliminată cu ajutorul ecuației (XI, 4—46), cînd aceasta devine :

$$\frac{d^2[A_1]}{dz^2} + k_1 \frac{d[A_1]}{dz} + k_1 k_2 [A_1] = 0. \qquad \text{(XI, 4—47)}$$

Este o ecuație diferențială liniară de ordinul al doilea a cărei soluție este :

$$[A_1] = a\, e^{w_1 z} + b\, e^{w_2 z}, \qquad \text{(XI, 4—48)}$$

în care w_1 și w_2 sînt rădăcinile ecuației caracteristice :

$$w^2 + k_1 w + k_1 k_2 = 0,$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

adică :

$$w = -\frac{k_1}{2}\left[1 \pm \left(1 - \frac{4k_2}{k_1}\right)^{1/2}\right].$$

Dacă $4k_2 > k_1$, viteza de propagare a reacţiei este mai mare decît viteza iniţială, rădăcinile ecuaţiei caracteristice sînt imaginare şi partea reală a soluţiei poate fi scrisă sub forma :

$$[A_1] = C_1 e^{-\frac{k_1 z}{2}} \sin\left[\frac{k_1}{2}\left(\frac{4k_2}{k_1} - 1\right)^{1/2} z + C_2\right], \quad (XI, 4-49)$$

C_1 şi C_2 fiind constante de integrare.

Variabila z poate fi evaluată grafic din viteza de scădere a concentraţiei $[A_1]$:

$$z = \int_0^t [A_1]\, dt. \quad (XI, 4-50)$$

La $t = 0$, $z = 0$ şi $[A_1] = [A_1]_0$, iar z reprezintă aria de sub curba trasată pentru $[A_1]$ în funcţie de timp.

Restul soluţiei poate fi obţinut prin metoda schiţată în § XI. Prin diferenţieri şi eliminări succesive se obţine pentru $[A_n]$ ecuaţia diferenţială :

$$(D+k_n)(D+k_{n-1})\cdot\ldots\cdot(D+k_2)[A_n] = k_{n-1}k_{n-2}\ldots k_1 [A_1] \quad (XI, 4-51)$$

sau :

$$\prod_{j=2}^{n}(D + k_j)[A_n] = \prod_{j=1}^{n-1} k_j [A_1]. \quad (XI, 4-52)$$

La soluţia generală a acestei ecuaţii trebuie adăugată o soluţie particulară. Dacă această soluţie este de forma (XI, 4 — 49), atunci :

$$\varphi(z) = C_1 e^{-\frac{k_1 z}{2}} [\sin(az + C_2) + C_3 \cos(az + C_2)], \quad (XI, 4-53)$$

unde $a = \frac{k_1}{2}\left(\frac{4k_2}{k_1} - 1\right)^{1/2}$. Constantele C_1 şi C_2 nu sînt arbitrare ci pot fi determinate înlocuind $\varphi(z)$ în loc de $[A_1]$ în ecuaţia diferenţială. Soluţia totală în cazul considerat ($k_2 = k_3 = \ldots = k_n = \ldots$) este :

$$[A_n] = e^{-k_2 z}\left[\sum_{j=0}^{n-2} a_{nj} z^j\right] + \varphi(z), \quad (XI, 4-54)$$

în care constantele a_{nj} urmează să fie determinate din condiţiile iniţiale ($[A_1]$ şi primele ei $n - 2$ derivate se anulează pentru $z = 0$).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5. REACȚII CONSECUTIVE CU O TREAPTĂ REVERSIBILĂ

Sistemul cel mai simplu de reacții consecutive cu treaptă reversibilă este reprezentat prin schema :

$$A_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A_2 \xrightarrow{k_3} A_3$$

Dependența de timp a concentrațiilor este dată de următoarele ecuații diferențiale :

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1\ [A_1] + k_2\ [A_2], \qquad (XI,\ 5-1)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1\ [A_1] - (k_2 + k_3)\ [A_2], \qquad (XI,\ 5-2)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_3\ [A_2]. \qquad (XI,\ 5-3)$$

Împărțind ecuația (XI, 5—2) prin (XI, 5—1) și punînd $\frac{[A_2]}{[A_1]} = y$, $\frac{k_1}{k_2} = K_1$, $\frac{k_3}{k_2} = K_3$ rezultă :

$$dy = \frac{K_1 - y - K_3 y + K_y - y^2}{-K_1 + y}\, d \ln [A_1]. \qquad (XI,\ 5-4)$$

Făcînd înlocuirea $K_1 - y = z$, $dy = -dz$ se obține ecuația :

$$\frac{z\, dz}{z^2 - (1 + K_1 + K_3)z + K_1 K_3} = -d \ln [A_1]. \qquad (XI,\ 5-5)$$

Dacă z_1 și z_2 sînt rădăcinile ecuației de la numitor, integrarea ecuației diferențiale este :

$$\ln (z - z_1) - \frac{z_2}{z_1} \ln (z - z_2) = -\left(1 - \frac{z_2}{z_1}\right) \ln [A_1] + C$$

sau :

$$\ln\left(1 - \frac{y}{K_1 - z_1}\right) - \frac{z_2}{z_1} \ln\left(1 - \frac{y}{K_1 - z_2}\right) = -\left(1 - \frac{z_2}{z_1}\right) \ln \frac{[A_1]}{[A_1]_0}. \qquad (XI,\ 5-6)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Valorile rădăcinilor z_1 și z_2 au fost tabelate [1]) pentru diferitele valori ale constantelor K_1 și K_3. Utilizîndu-le, se poate determina raportul maxim $\left(\frac{[A_2]}{[A_1]}\right)_{max} = y_{max} = K_1 - z_2$.

Din (XI, 5—2) rezultă, pentru condiția de staționaritate:

$$y_{st_2} = \left(\frac{[A_1]}{[A_2]}\right)_{st_2} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{K_1}{K_3 + 1} \cdot \qquad \text{(XI, 5—7)}$$

Deci:

$$\frac{y_{max}}{y_{st}} = \frac{K_1 - z_2}{K_1}(K_3 + 1) > 1. \qquad \text{(XI, 5—8)}$$

Raportul maxim $\left(\frac{[A_2]}{[A_1]}\right)_{max}$ depășește astfel raportul de staționaritate $\left(\frac{[A_2]}{[A_1]}\right)_{st.}$. Acest sistem de reacții a fost tratat și prin alte metode [2]).

Să considerăm acum sistemul de reacții reversibile consecutive:

$$A_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A_2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} A_3 \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} \cdots \underset{k_{2i-2}}{\overset{k_{2i-3}}{\rightleftarrows}} A_i \underset{k_{2i}}{\overset{k_{2i-1}}{\rightleftarrows}} \cdots \underset{k_{2n-2}}{\overset{k_{2n-3}}{\rightleftarrows}} A_n \underset{k_{2n}}{\overset{k_{2n-1}}{\rightleftarrows}} A_{n+1}$$

Setul de ecuații diferențiale pentru viteze este:

$$\frac{d[A]_1}{dt} = -k_1[A_1] + k_2[A_2],$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2] - k_3[A_3] + k_4[A_3], \qquad \text{(XI, 5—9)}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{d[A_i]}{dt} = k_{2i-3}[A_{i-1}] - k_{2i-2}[A_i] - k_{2i-1}[A_i] + k_{2i}[A_{i+1}],$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{d[A_{n+1}]}{dt} = k_{2n-1}[A_n] - k_{2n}[A_{n+1}].$$

Sistemul admite setul de soluții:

$$[A_i] = B_i e^{\varrho t}.$$

---

[1]) S.W. Benson, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1605 (1952).
[2]) Z. G. Szabó, op. cit., p. 25—26.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

După diferențiere, simplificare și rearanjare se obține următorul sistem de ecuații:

$$\begin{aligned}
(k_1 + \rho)\,B_1 - k_2 B_2 &= 0,\\
-k_1 B_1 + [(k_2 + k_3) + \rho]\,B_2 - k_4 B_3 &= 0,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\\
-k_{2i-3} B_{i-1} + (k_{2i-2} + k_{2i-1} + \rho)\,B_i - k_{2i} B_{i+1} &= 0,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\\
-k_{2n-3} B_{n-1} + (k_{2n-2} + k_{2n} + \rho)\,B_n - k_{2n+1} B_{n+1} &= 0,\\
-k_{2n-1} B_n + (k_{2n} + \rho)\,B_{n+1} &= 0.
\end{aligned} \qquad \text{(XI, 5—10)}$$

Pentru ca sistemul să admită soluții, trebuie să îndeplinească condiția:

$$\begin{vmatrix}
k_1+\rho & -k_2 & & & \\
-k_1 & (k_2+k_3)+\rho & -k_4 & & \\
 & -k_3 & (k_4+k_5)+\rho & -k_6 & \\
 & & -k_{2n-3} & (k_{2n-2}+k_{2n})+\rho & -k_{2n-1}\\
 & & & -k_{2n-1} & k_{2n}+\rho
\end{vmatrix} = 0.$$

Pentru fiecare din rădăcinile $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ ale ecuației seculare se pot determina cu ajutorul ecuației (XI, 5—10), mărimile $B_1, B_2, \ldots, B_n$. Astfel, soluțiile pentru ρ_k sînt:

$$\begin{aligned}
[A_1] &= B_{1k}\, e^{\rho_k t},\\
[A_2] &= B_{2k}\, e^{\rho_k t},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\\
[A_{n-1}] &= B_{(n-1)k}\, e^{\rho_k t},\\
[A_n] &= B_{nk}\, e^{\rho_k t}.
\end{aligned} \qquad \text{(XI, 5—11)}$$

Soluția generală este o combinație liniară a acestora.

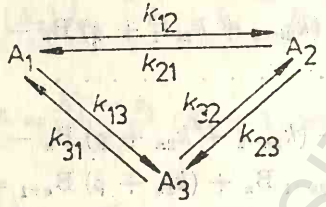
$$\begin{aligned}
[A_1] &= \sum_{k=1}^{n} \lambda_k B_{1k}\, e^{\rho_k t},\\
[A_2] &= \sum_{k=1}^{n} \lambda_k B_{2k}\, e^{\rho_k t},\\
&\cdots\cdots\cdots\\
[A_n] &= \sum_{k=1}^{n} \lambda_k B_{nk}\, e^{\rho_k t}.
\end{aligned} \qquad \text{(XI, 5—12)}$$

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

Valorile constantelor λ_k se determină din condiţiile iniţiale.

6. REACŢII CONSECUTIVE-COMPETITIVE CU TREPTE REVERSIBILE

O bogată bibliografie [1]) există cu privire la *echilibrul circular complet*:



important pentru procesele de schimb izotopic şi de izomerizare. Pentru condiţiile iniţiale $[A_1]_0 \neq 0$, $[A_2]_0 \neq 0$, $[A_3]_0 \neq 0$ integrarea ecuaţiilor diferenţiale de viteză duce la următoarele expresii [2]) ale concentraţiilor $[A_1]$, $[A_2]$, $[A_3]$:

$$[A_1]_0 - [A_1] = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2}\left[\frac{\lambda_2 T'}{\vartheta_1}(e^{\vartheta_1 t} - 1) - \frac{\lambda_1 T''}{\vartheta_2}(e^{-\vartheta_2 t} - 1)\right], \qquad \text{(XI, 6—1)}$$

$$[A_2]_0 - [A_2] = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2}\left[-\frac{T'}{\vartheta_1}(e^{\vartheta_1 t} - 1) + \frac{T''}{\vartheta_2}(e^{-\vartheta_2 t} - 1)\right], \qquad \text{(XI, 6—2)}$$

$$[A_3]_0 - [A_3] = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2}\left[-(\lambda_2 - 1)\frac{T'}{\vartheta_1}(e^{\vartheta_1 t} - 1) + (\lambda_1 - 1)\frac{T''}{\vartheta_2}(e^{-\vartheta_2 t} - 1)\right], \qquad \text{(XI, 6—3)}$$

în care:

$$\vartheta_{1(2)} = \frac{S_1 + S_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_{12} - k_{32})(k_{21} - k_{31})},$$

$$S_1 = k_{12} + k_{31} + k_{13}, \; S_2 = k_{21} + k_{23} + k_{32},$$

$$\lambda_1 = \frac{k_{21} - k_{31}}{S_2 - \vartheta_1}, \; \lambda_2 = \frac{k_{21} - k_{31}}{S_2 - \vartheta_2}, \qquad \text{(XI, 6—4)}$$

[1]) Z.G. Szabó, op. cit., p. 31. Pentru literatură mai veche: A. Skrabal, „Homogenkinetik", Dresden—Leipzig, 1941, p. 135.

[2]) Z. G. Szabó, op. cit., p. 91.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$T' = T_1 + \lambda_1 T_2,\ T'' = T_1 + \lambda_2 T_2,$$

$$T_1 = (k_{12} + k_{13})\ [A_1]_0 - k_{21}\,[A_2]_0 - k_{31}\,[A_3]_0,$$

$$T_2 = -k_{12}\,[A_1]_0 + (k_{21} + k_{23})\,[A_2]_0 - k_{32}\,[A_3]_0.$$

Din ecuațiile (XI, 6—1) — (XI, 6—3) se obțin următoarele condiții de echilibru, cînd $t = \infty$:

$$\frac{[A_2]_e}{[A_1]_e} = \frac{k_{12}k_{32} + k_{12}k_{31} + k_{32}k_{13}}{k_{21}k_{32} + k_{21}k_{31} + k_{23}k_{31}} = K_1, \qquad \text{(XI, 6—5)}$$

$$\frac{[A_3]_e}{[A_2]_e} = \frac{k_{12}k_{23} + k_{21}k_{13} + k_{23}k_{13}}{k_{12}k_{32} + k_{12}k_{31} + k_{32}k_{13}} = K_2, \qquad \text{(XI, 6—6)}$$

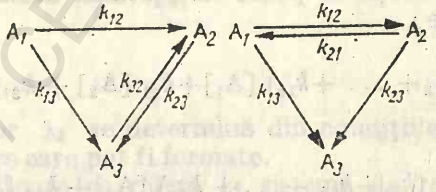
$$\frac{[A_1]_e}{[A_3]_e} = \frac{k_{21}k_{32} + k_{21}k_{31} + k_{23}k_{31}}{k_{12}k_{23} + k_{21}k_{13} + k_{23}k_{13}} = K_3 = \frac{1}{K_1K_2}. \qquad \text{(XI, 6—7)}$$

Din aceste condiții rezultă relația :

$$k_{21}k_{32}k_{13} = k_{12}k_{23}k_{31}. \qquad \text{(XI, 6—8)}$$

Această relație a primit în decursul timpului diferite denumiri. Tolman [1]) a denumit-o ≪ *principiu al reversibilității microscopice* ≫, denumire care s-a păstrat.

Dacă una dintre constantele de viteză din mecanism, are unul din indici par, este egală cu zero (k_{21} spre exemplu), atunci, pentru a satisface principiul reversibilității microscopice, o a doua constantă, cu indicii impari (cum este k_{31}), trebuie să fie egală cu zero. Rezultă astfel următoarele scheme [2]) :



conforma principiului reversibilității microscopice.

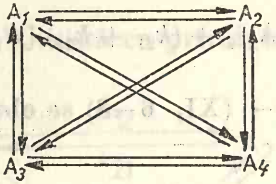
Echilibrele circulare complete sînt adesea considerate ca „transformări staționare" și mai puțin ca echilibre reale [3]).

---

[1]) R. C. Tolman, *Phys. Rev.*, 2, 23, 603 (1924). Apendice XII.
[2]) R. A. Alberty, W. G. Miller, *J. Chem. Phys.*, 26, 1231 (1957).
[3]) O analiză mai amănunțită a temei : A. Skrabal, op. cit., p. 133—145.

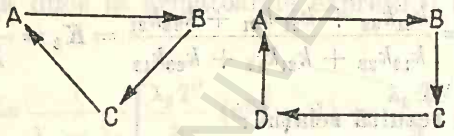
După schema echilibrului circular complet au loc reacţiile de interconversiune dintre L-malat, L-malat monodeuterat şi fumarat.

În sistemul :



fiecare două din cele patru substanţe prezente se transformă mutual una în alta printr-o reacţie reversibilă de primul ordin. Sistemul nu prezintă importanţă practică.

În afară de schemele de mai sus, pot fi considerate sisteme fără trepte reversibile :



care oglindesc procese ciclice. Constantele lor de viteză nu verifică principiul reversibilităţii microscopice.

Să considerăm acum cazul cel mai general al unui sistem format din n componente $A_1, A_2 \ldots A_n$ în care au loc reacţii de ordinul întîi între cîte două componente :

$$A_i \underset{k_{ji}}{\overset{k_{ij}}{\rightleftarrows}} A_j \; (i = 1, 2, \ldots, n; j = 1,2, \ldots, n; \; i \neq j).$$

Pentru vitezele de reacţie se poate scrie atunci următorul set de ecuaţii diferenţiale omogene :

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -(k_{12}+k_{13}+\ldots+k_{1n})[A_1]+k_{21}[A_2]+k_{31}[A_3]+\ldots+k_{n1}[A_n],$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_{12}[A_1]-(k_{21}+k_{23}+\ldots+k_{2n})[A_2]+k_{32}[A_3]+\ldots+k_{n2}[A_n],$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{d[A_n]}{dt} = k_{1n}[A_1]+k_{2n}[A_2]+k_{3n}[A_3]+\ldots-(k_{n1}+k_{n2}+\ldots+k_{n\,n-1})[A_n].$$

(XI, 6—9)

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acestea admit soluții de forma :

$$[A_i] = B_i\, e^{\rho t}. \qquad \text{(XI, 6—10)}$$

Procedînd ca și la tratarea setului (XI, 6—9), se obține sistemul de ecuații :

$$\begin{aligned}
&[(k_{12} + k_{13} + \ldots + k_{1n}) + \rho]\, B_1 - k_{21} B_2 - \ldots - k_{n1} B_n = 0 \\
&-k_{12} B_1 + [(k_{21} + k_{23} + \ldots + k_{2n}) + \rho]\, B_2 - k_{32} B_3 - \ldots - k_{n2} B_n = 0 \\
&\qquad\qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \\
&-k_{1n} B_1 - k_{2n} B_2 \ldots + [(k_{n1} + k_{n2} + \ldots + k_{nn-2}) + \rho]\, B_n = 0
\end{aligned} \qquad \text{(XI, 6—11)}$$

Condiția ca sistemul să admită soluții este ca determinantul său să fie egal cu zero :

$$\begin{vmatrix}
[(k_{12} + k_{13} + \ldots + k_{1n}) + \rho] & -k_{21} & \ldots & -k_{n1} \\
-k_{23} + [(k_{21} + k_{23} + \ldots + k_{2n}) + \rho] & \ldots & -k_{32} \ldots & -k_{n2} \\
\ldots\ldots\ldots\ldots & & & \\
-k_{1n} & -k_{2n} \ldots & + [(k_{n1} + k_{n2} + \ldots + k_{nn-1}) + \rho] &
\end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XI,6—12)}$$

Soluția generală este de forma (XI, 5 —12) :

$$[A_1] = \sum_{k=1}^{n} \lambda_k B_{1k}\, e^{\rho_k t},\ [A_2] = \sum_{k=1}^{n} \lambda_k B_{2k}\, e^{\rho_k t} \ldots\ [A_n] = \sum_{k=1}^{n} \lambda_k B_{nk}\, e^{\rho_k t}. \qquad \text{(XI, 6—13)}$$

Valorile constantelor λ_k se determină din condițiile inițiale cu ajutorul celor n ecuații liniare care pot fi formate.

Schema următoare se referă la sisteme de reacții consecutive — competitive de ordinul al doilea, cu treaptă reversibilă :

$$A_1 + A_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A_3$$

$$A_1 + A_3 \xrightarrow{k_3} A_4$$

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Vitezele de reacţie sînt date de următoarele ecuaţii diferenţiale :

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1][A_2] + k_2[A_3] - k_3[A_1][A_3], \qquad (XI, 6-14)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_1[A_1][A_2] + k_2[A_3], \qquad (XI, 6-15)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_1[A_1][A_2] - k_2[A_3] - k_3[A_1][A_3], \qquad (XI, 6-16)$$

$$\frac{d[A_4]}{dt} = k_3[A_1][A_3]. \qquad (XI, 6-17)$$

Presupunînd că A_3 este singurul reactant iniţial prezent, $[A_1]_0 = [A_2]_0 = [A_4]_0 = 0$. Admiţînd că după o scurtă perioadă de inducţie concentraţia $[A_1]$ ajunge la o valoare staţionară, cînd $\frac{d[A_1]}{dt} = 0$, din (XI, 6—14) rezultă :

$$[A_1] = \frac{k_2[A_3]}{k_1[A_2] + k_2[A_3]}. \qquad (XI, 6-18)$$

Introducînd acest rezultat în (XI, 6—17) se obţine :

$$\frac{d[A_4]}{dt} = \frac{k_2 k_3 [A_2]^2}{k_1[A_2] + k_3[A_3]}. \qquad (XI, 6-19)$$

Repetînd operaţia pentru $\frac{d[A_3]}{dt}$ rezultă :

$$-\frac{d[A_3]}{dt} = \frac{2k_2 k_3 [A_3]^2}{k_1[A_2] + k_3[A_3]}. \qquad (XI, 6-20)$$

Din această din urmă ecuaţie reiese că viteza cu care $[A_3]$ variază cu timpul depinde nu numai de $[A_3]$ ci şi de $[A_2]$. În două cazuri ecuaţia (XI, 6—20) se simplifică :

1) cînd $k_3[A_3] \ll k_1[A_2]$, consumul reactantului A_3 devine proporţional cu $[A_3]^2$: sistemul reacţiilor se reduce la o reacţie de ordinul al doilea în raport cu $[A_3]$;

2) cînd $k_3[A_3] \gg k_1[A_2]$, ecuaţia (XI, 6—20) ia forma :

$$-\frac{d[A_3]}{dt} = 2k_2[A_3]$$

şi concentraţia $[A_3]$ descreşte după o cinetică de ordinul întîi.

Ordinul de reacție în raport cu $[A_3]$ variază astfel între 1 și 2.

Mecanismul descris este urmat de reacția de schimb dintre bromura (sau iodura) de t-butil și ICl.

7. REACȚII COMPLEXE ÎN GAZE: SECVENȚE DESCHISE

În încheierea acestui capitol să considerăm cîteva reacții în fază gazoasă care se desfășoară prin secvențe deschise de procese elementare [1].

Descompunerea apei oxigenate reprezintă un exemplu. Între 300 și 600°C și la presiuni cuprinse între 0,2 și 20 mm Hg, reacția decurge omogen după schema [2]:

$$H_2O_2 \rightarrow 2OH$$

$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$$

Constanta vitezei brute de reacție este dată de ecuația:

$$k = 10^{13}\, e^{-\frac{48\,000}{RT}}\, s^{-1}.$$

Alte scheme propuse ulterior nu diferă sensibil de schema precedentă.

Descompunerea termică a peroxidului de dietil [3] are loc cu formare de etan și formaldehidă, ca produse principale:

$$C_2H_5OOC_2H_5 \rightarrow 2\ C_2H_5O$$

$$C_2H_5O \rightarrow CH_3 + CH_2O$$

$$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

În cantități mici se mai formează metan și dibenzil, prin reacțiile secundare:

$$CH_3 + C_6H_5CH_3 \rightarrow CH_4 + C_6H_5CH_2$$

$$C_6H_5CH_2 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$$

Constantei brute de reacție îi revine expresia:

$$k = 2{,}1 \cdot 10^{13}\, e^{-\frac{31\,700}{RT}}\, s^{-1}.$$

---

[1] Z. G. Szabó, „Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen", Darmstadt, 1961, p. 103 și următoare. S. W. Benson, „The Foundations of Chemical Kinetics", New York, Toronto, London, 1960, p. 400 și următoare.

[2] P. A. Giguére, I. D. Liu, *Canad. J. Chem.*, 35, 283 (1957).

[3] R. E. Rebert, K. J. Laidler, *J. Chem. Phys.*, 20, 574 (1952).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAȘI

Descompunerea peroxidului de di-t-butil [1]) are loc fără reacţii şi produse secundare :

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2\,(CH_3)_3CO$$

$$(CH_3)_3CO \rightarrow CH_3COCH_3 + CH_3$$

$$2\,CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

Constanta de viteză este dată de ecuaţia :

$$k = 4 \cdot 10^{14} - 7 \cdot 10^{14}\, e^{-\frac{36\,000}{RT}}.$$

Descompunerea termică a vaporilor de acid azotic, la temperaturi de peste 400°C are loc omogen [2]), după următoarea ecuaţie empirică :

$$-\frac{d[HNO_3]}{dt} = A[HNO_3]\frac{[HNO_3] + B\,[NO_2]}{[HNO_3] + C\,[NO_2]},$$

în care A, B, C sînt constante. Ecuaţia poate fi explicată prin schema :

$$HNO_3 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NO_2 + HO$$

$$HO + NO_3 \xrightarrow{k_3} H_2O + NO_3$$

Aceste procese determinante de viteză sînt urmate de două reacţii rapide :

$$NO_3 + NO_2 \xrightarrow{k_4} NO_2 + O_2 + NO$$

$$NO_3 + NO \xrightarrow{k_5} 2NO_2$$

Din coeficientul de temperatură rezultă o energie de activare de 47 000 cal.

Descompunerea termică a nitro-metanului, între 200 şi 400 mm Hg şi la temperaturi cuprinse între 380 şi 480°C, a fost studiată de mai mulţi cercetători [3]). În afară de NO, CH_4, CO care sînt produşi principali

---

[1]) P. George, A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 94 (1946) ; N. A. Milas, D. M. Surgenor, *J.Am.Chem. Soc.*, **68**, 205, 643 (1946).

[2]) H. S. Johnston şi colab., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2319 (1951) ; **77**, 390 (1953) ; *J.Chem. Phys.*, **57**, 390 (1953).

[3]) T. L. Cottrell, T. E. Graham, T. R. Reid, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 584 (1957). L. J. Hillensbrand jr., ML. Kilpatrick, *J.Chem. Phys.*, **19**, 381 (1951).

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de reacție mai apar, în cantități reduse H_2O, CO_2, C_2H_6, C_2H_4 și N_2O. Reacția se desfășoară prin următoarea succesiune de procese :

$$CH_3NO_2 \rightarrow CH_3 + NO_2$$

$$CH_3 + CH_3NO_2 \rightarrow CH_4 + CH_2NO_2$$

$$CH_2NO_2 + NO_2 \rightarrow CH_2O + NO + NO_2$$

$$CH_2O + NO_2 \rightarrow CO + NO + H_2O$$

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

Constanta de viteză a reacției poate fi reprezentată prin ecuația :

$$k = 2{,}7 \cdot 10^{13}\ e^{-\frac{50\,000}{RT}}\ s^{-1}.$$

Descompunerea termică a ozonului a fost amănunțit studiată de Benson și Axworthy jr. [1]) Are loc după schema :

$$O_3 + M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} O_2 + O + M$$

$$O_3 + O \xrightarrow{k_3} 2O_2$$

în care M poate fi O_2, CO_2, N_2, He. Viteza de reacție este dată de ecuația :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2\,k_1k_3\,[O_3]^2\,[M]}{k_2\,[O_2]\,[M] + k_3\,[O_2]}.$$

Cele trei constante de viteză au putut fi evaluate, rezultînd :

$$k_1 = 4{,}61 \cdot 10^{12}\ e^{-\frac{24\,000}{RT}}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1},$$

$$k_2 = 6{,}00 \cdot 10^{7}\ \ e^{\frac{600}{RT}}\ l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1},$$

$$k_3 = 2{,}96 \cdot 10^{9}\ e^{-\frac{6\,000}{RT}}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

[1]) S. W. Benson, A. E. Axworthy jr., *J.Chem.Phys.*, **26**, 1718 (1957); S. W. Benson, op.cit., p. 401.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este de observat energia de activare negativă a reacției 2, ceea ce denotă facilitatea de refacere a ozonului prin această reacție.

Ca exemplu de reacție în care prima treaptă este un proces bimolecular menționăm reacția dintre oxigen și oxidul azotic, pentru care Treacy și Daniels [1]) au propus următorul mecanism :

$$NO + O_2 \rightleftarrows NO_3$$

$$NO_3 + NO \rightleftarrows NO_3 \cdot NO$$

$$NO_3 \cdot NO + NO_3 \rightarrow 2\,NO + O_2 + NO_2$$

$$NO_3 + NO_2 \rightleftarrows N_2O_5$$

$$NO_3 + NO \rightarrow 2\,NO_2$$

$$NO_3 \,.\, NO + NO \rightarrow 2NO_2 + NO$$

Reacția a fost urmărită la presiuni cuprinse între 1 și 20 mm Hg, la temperaturile de 0, 25 și 65 °C.

[1]) J. C. Treacy, F. Daniels, *J.Am.Chem.Soc.*, **77**, 2033 (1953).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XII

REACȚII ÎN LANȚ

Reacțiile în lanț sînt reacții complexe în cadrul cărora iau naștere, ca intermediari, compuși reactivi (atomi, radicali liberi, molecule), numiți *centri activi*. Ele se deosebesc prin cîteva trăsături caracteristice de celelalte reacții chimice. Astfel, spre deosebire de reacțiile obișnuite a căror viteză are valoare maximă la începutul reacției, reacțiile în lanț au o *viteză inițială* foarte mică sau *nulă*. Abia după un interval de timp, mai lung sau mai scurt, o reacție în lanț ajunge la o viteză apreciabilă : este *perioada de inducție*. Ea poate varia într-un domeniu larg, de la fracțiuni de secundă la ore, după natura reacției. Odată perioada de inducție depășită, viteza de reacție crește, ajungînd, în anumite cazuri, la valori considerabile. În reacțiile de oxidare în fază gazoasă *viteza de reacție* poate *crește brusc*, ducînd la aprinderea și explozia amestecului. De aici importanța practică a cunoașterii reacțiilor în lanț pentru înțelegerea și dirijarea combustiei și exploziilor.

Cea mai mare parte a reacțiilor în lanț sînt accelerate prin adaosurile unor mici cantități de substanțe numite *promotori* și sînt încetinite prin adaosuri de *inhibitori*. În sfîrșit, reacțiile în lanț sînt deosebit de sensibile la *natura pereților* reactorului și la *raportul* $\frac{S}{V}$ *dintre suprafața și volumul* acestuia. Diminuarea acestui raport poate duce la creșterea perioadei de inducție., la micșorarea vitezei maxime de reacție sau la completa sa inhibare.

Reacțiile în lanț pot fi împărțite în două mari clase : reacții în lanț *liniare* (simple) și reacțiile în lanț *ramificat*. Acestea din urmă se subîmpart în lanț cu ramificare *directă* și cu ramificare *indirectă*. Înainte de a proceda la descrierea, pe clase, a reacțiilor în lanț, vom prezenta, pe scurt, principiul stărilor staționare care își găsește o largă aplicare la analiza acestor reacții.

Reacțiile în lanț ocupă un loc important în cinetica reacțiilor în gaze și studiul lor ocupă astăzi un larg spațiu bibliografic [1]).

1. PRINCIPIUL CONCENTRAȚIILOR STAȚIONARE

Propus pentru prima dată de Bodenstein [2]) și dezvoltat apoi de Semenov [3]), este cunoscut și sub numele de principiul lui Bodenstein-Semenov. Pentru prezentarea principiului să considerăm o reacție în

[1]) C. H. Bamford, C.F.H. Tipper, vol. 2, Capitolul 1, întocmit de V.N. Kondratiev, p. 81—188. În această lucrare se dă și o bogată bibliografie.
S. W. Benson, op. cit., p. 319—392.
L. R. Sochet, „La cinétique des réactions en Chaînes", Paris, 1971.

[2]) M. Bodenstein, *Z.phys. Chem.*, **85**, 329 (1913).

[3]) N. N. Semenov, *Zhur.Fiz. Khim.* **17**, 187 (1943).

care o substanță X este transformată într-un *intermediar* Y, iar acesta în produsul Z. Ecuațiile vitezelor celor trei substanțe X, Y, Z pot fi scrise sub forma:

$$-\frac{dx}{dt} = v_1 x, \quad \frac{dy}{dt} = v_1 x - v_2 y, \quad \frac{dz}{dt} = v_2 y, \qquad \text{(XII, 1—1)}$$

unde x, y, z reprezintă concentrațiile speciilor X, Y, Z în momentul t, iar v_1 și v_2 produse dintre constantele de viteză și concentrații altele decît x, y. Cînd reacțiile sînt de primul ordin, v_1 și v_2 reprezintă chiar constantele de viteză. Integrînd ecuațiile de mai sus cînd v_1 și v_2 păstrează valori constante și presupunînd că la $t = 0$, $x = 1$ iar $y = z = 0$, se obțin expresiile [1]):

$$x = e^{-v_1 t},$$

$$y = \frac{v_1}{v_2 - v_1}(e^{-v_1 t} - e^{-v_2 t}), \qquad \text{(XII, 1—2)}$$

$$z = 1 - \frac{v_2}{v_2 - v_1} e^{-v_1 t} + \frac{v_1}{v_2 - v_1} e^{-v_2 t}.$$

Principiul (metoda) concentrațiilor staționare, aplicat la reacția intermediarului Y, constă în a admite că viteza de variație a concentrației acestuia este egală cu zero, adică:

$$\frac{dy}{dt} = v_1 x - v_2 y = 0. \qquad \text{(XII, 1—3)}$$

Această simplificare se justifică prin faptul că al doilea termen din dreapta egalității, inițial nul, crește cu timpul, pe cînd primul termen descrește. Ca rezultat, după un oarecare timp, $\frac{dy}{dt} = 0$. Începînd din acest moment, concentrația intermediarului Y scade odată cu a reactantului X, iar valoarea cîtului diferențial $\frac{dy}{dt}$ se menține *automat* aproape de zero. În felul acesta, după un timp $t > t'$, a doua ecuație diferențială, relativă la concentrația intermediarului, este înlocuită prin ecuația algebrică (XI, 3—4), iar concentrațiile substanțelor X, Y, Z devin:

$$x = e^{-v_1 t}$$

$$y = \frac{v_1}{v_2} e^{-v_1 t}, \qquad \text{(XII, 1—4)}$$

$$z = 1 - e^{-v_1 t}.$$

[1]) Pentru $\frac{dy}{dt}$ integrarea se efectuează aplicînd procedeul urmat la integrarea sistemului (XI, 4—14) — (XI, 4—16).

Simplificarea calculului concentrațiilor x, y, z este deosebit de importantă cînd v_1, v_2 ... nu sînt constante, cum s-a considerat mai sus, ci depind de concentrațiile unor substanțe care variază în decursul reacției.

Concentrația intermediarului Y care îndeplinește condiția (XII, 1—3) este numită *concentrație staționară* iar condiția (XII, 1—3), *condiție de staționaritate*. Pot fi astfel deosebite două stadii în dezvoltarea reacției considerate: un stadiu *prestaționar* și altul *staționar*. În primul stadiu, concentrația intermediarului crește de la zero la o valoare maximă determinată de condiția de staționaritate; în al doilea stadiu — de staționaritate — concentrația intermediarului descrește odată cu a reactantului inițial.

Concluziile precedente care decurg din analiza unei secvențe deschise de reacții, se aplică ca atare și la reacțiile în lanț. În decursul unei reacții în lanț pot lua naștere însă doi sau mai mulți intermediari, fiecare cu concentrație staționară proprie, la care ajung după intervale diferite de timp t_1, t_2... În acest caz se deosebește un stadiu prestaționar și unul staționar pentru reacție, întocmai ca pentru un intermediar. Durata primului stadiu este, firește, cel mai mare dintre intervalele de timp t_1, t_2 ...

Pentru generalizarea principiului staționarității să considerăm o secvență de reacții în care apar centrii activi Y_1, Y_2, ..., Y_i, de concentrațiile y_1, y_2, ..., y_i. În lumina acestui principiu, rezolvarea sistemului corespunzător de ecuații diferențiale se reduce la rezolvarea a i ecuații algebrice:

$$\frac{dy_1}{dt} = 0, \frac{dy_2}{dt} = 0, \ldots \frac{dy_i}{dt} = 0 \qquad \text{(XII, 1—5)}$$

și a unei ecuații diferențiale care redă variația $\frac{dx}{dy}$ a concentrației reactantului X.

Intermediarii sînt obișnuit substanțe cu mult mai reactive decît reactantul X. Ecuația (XII, 1—3) permite determinarea condiției ca principiul concentrațiilor staționare să se aplice cu aproximația dorită. Astfel, dacă se cere o aproximație de 1 %, atunci:

$$\frac{y}{x} \leqslant 10^{-2} \text{ sau } \frac{v_1}{v_2} \leqslant 10^{-2}. \qquad \text{(XII, 1—6)}$$

Dacă reacțiile sînt de ordinul întîi, raportul $\frac{v_1}{v_2}$ este egal cu raportul constantelor de viteză $\frac{k_1}{k_2}$ și aproximația cu care se aplică principiul staționarității este cu atît mai bună cu cît k_2 este mai mare, comparativ cu k_1.

Vom aplica mai întîi principiul staționarității pentru a caracteriza așa-numita treaptă determinantă de viteză dintr-o reacție complexă.

2. TREAPTĂ DETERMINANTĂ DE VITEZĂ

În secvențele de reacții se poate întîmpla ca una din reacții să fie cu mult mai înceată decît cele ce îi urmează înainte de a se ajunge la produși. Viteza de formare a produșilor poate depinde atunci de vitezele reacțiilor care preced reacția înceată dar este independentă de vitezele reacțiilor care succed acesteia. O asemenea reacție înceată este numită : *treaptă determinantă de viteză.*

Spre ilustrare să considerăm secvența :

$$A_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A_2$$

$$A_2 + A_3 \xrightarrow{k_3} A_4$$

$$A_4 \xrightarrow{k_4} P$$

care reprezintă transformarea totală : $A_1 + A_3 = P$ (produși). Dacă concentrațiile intermediarilor $[A_2]$ și $[A_4]$ sînt mici comparativ cu $[A_1]$ și $[A_3]$, atunci :

$$\frac{d\,[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2] - k_3[A_2]\,[A_3] = 0\,;$$

$$\frac{d\,[A_4]}{dt} = k_3\,[A_2]\,[A_3] - k_4\,[A_4] = 0. \qquad \text{(XII, 2—1)}$$

De aici rezultă :

$$[A_2]_{staț.} = \frac{k_1\,[A_1]}{k_2 + k_3\,[A_3]}\,,\quad [A_4]_{staț.} = \frac{k_3}{k_4}\,[A_2][A_3] = \frac{k_1 k_2\,[A_2]\,[A_3]}{k_4(k_2 + k_3\,[A_3])}. \qquad \text{(XII, 2—2)}$$

Pentru ca $[A_2]_{staț.}$ și $[A_4]_{staț.}$, să fie mici, sînt necesare condițiile :

$$k_2 + k_3\,[A_3] \gg k_1,\ k_4 \gg k_3\,[A_3]. \qquad \text{(XII, 2—3)}$$

Pentru viteza de formare a produșilor P, se poate scrie :

$$\frac{d\,[P]}{dt} = k_4[A_4] = \frac{k_1 k_3\,[A_1]\,[A_3]}{k_2 + k_3\,[A_3]}. \qquad \text{(XII, 2—4)}$$

Expresia se poate simplifica în următoarele două cazuri :

$$1)\ k_2 \gg k_3\,[A_3],\ \frac{d\,[P]}{dt} = \frac{k_1}{k_2}\,k_3\,[A_1]\,[A_3], \qquad \text{(XII, 2—5)}$$

$$2)\ k_2 \ll k_3\,[A_3],\ \frac{d\,[P]}{dt} = k_1\,[A_1]. \qquad \text{(XII, 2—6)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În primul caz, reacția a treia este determinantă de viteză iar în cazul al doilea, reacția întîi. În ambele cazuri, ecuația cinetică de formare a produșilor este independentă de concentrațiile substanțelor participante la reacțiile mai rapide care succed treptei determinante de viteză. Totodată intervalul de timp în care are loc treapta determinantă de viteză este cu mult mai mare decît pentru oricare din următoarele trepte.

3. REACȚII ÎN LANȚ LINIAR (SIMPLU)

Pentru a caracteriza această clasă de reacții să reluăm formarea acidului bromhidric din elemente pentru care Bodenstein și Lind [1]) au stabilit, experimental, următoarea ecuație cinetică :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k\,[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{1 + m\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}}. \qquad \text{(XII, 3—1)}$$

valabilă la temperaturi cuprinse între 230 și 300°C. Constanta de inhibiție m este subunitară și între 25 și 300°C variază abia între 0,112 și 0,122. De aceea, la început, cînd $[HBr] \ll [Br_2]$, numitorul fracției poate fi neglijat, cînd ecuația ia forma simplă :

$$\frac{d\,[HBr]}{dt} \cong k_1\,[H_2]\,[Br_2]^{1/2}. \qquad \text{(XII, 3—2)}$$

Din expresia cinetică (XII, 3—1) rezultă că la baza formării acidului bromhidric stă o reacție complexă pentru care Cristiansen [2]), Herzfeld [3]) și Polanyi [4]) au propus următorul mecanism :

$$Br_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2\,Br \qquad -46{,}1\ \text{kcal},$$

$$Br + H_2 \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} HBr + H \qquad -16{,}6\ \text{kcal},$$

$$H + Br_2 \overset{5}{\longrightarrow} HBr + Br \qquad -41{,}4\ \text{kcal}.$$

În dreapta sînt date căldurile de reacție pentru stări standard (25°C, 1 atm).

---

[1]) M. Bodenstein, S. C. Lind, *Z.phys. Chem.*, **57**, 168 (1906).

[2]) J. A. Cristiansen, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fiz.*, **1**, 1, 14 (1913).

[3]) K. F. Herzfeld, *Z. Elektrochem.* **25**, 301 (1919).

[4]) M. Polanyi, *Z. Elektrochem.*, **26**, 50 (1920).

Bromul și hidrogenul atomic formează intermediarii reactivi pentru care se pot scrie următoarele ecuații cinetice :

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] - 2k_2[Br]^2 - k_3[H_2][Br] + k_4[H][HBr] + k_5[Br_2][H], \quad (XII, 3-3)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_3[H_2][Br] - k_4[HBr][H] - k_5[Br_2][H], \quad (XII, 3-4)$$

iar pentru produsul de reacție, ecuația :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_3[H_2][Br] - k_4[HBr][H] + k_5[Br_2][H]. \quad (XII, 3-5)$$

Neglijînd perioada prestaționară și aplicînd principiul staționarității, rezultă :

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0, \frac{d[H]}{dt} = 0.$$

Ținînd seamă de aceste condiții și rezolvînd ecuațiile (XII, 3—3) și (XII, 3—4), se obțin concentrațiile staționare [Br] și [H] :

$$[Br] = \frac{k_1[Br_2]^{1/2}}{k_2} = K_{12}^{1/2}[Br_2]^{1/2}, \quad (XII, 3-6)$$

$$[H] = \frac{k_2[H_2][Br]}{k_4[HBr] + k_5[Br_2]} = \frac{k_3 K_{12}^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_4[HBr] + k_5[Br_2]}. \quad (XII, 3-7)$$

Introducînd aceste din urmă rezultate în (XII, 3—5), se obține ecuația :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_3 k_5 K_{12}^{1/2}[H_2][Br_2]^{3/2}}{k_5[Br_2] + k_4[HBr]}$$

sau :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_3 K_{12}^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4}{k_5}\frac{[HBr]}{[Br_2]}}, \quad (XII, 3-8)$$

ecuație formal identică cu (XII, 3—1) în care :

$$k = 2k_3 K_{12}^{1/2}, m = \frac{k_4}{k_5}. \quad (XII, 3-9)$$

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Concordanța dintre (XII, 3—8) și (XII, 3—1) justifică mecanismul de reacție propus de Cristiansen, Herzfeld și Polanyi.

Deoarece constanta de echilibru K_{12} este cunoscută din date experimentale, măsurînd constanta de viteză k se poate evalua constanta k_3. În funcție de temperatură, ea este dată de expresia [1]):

$$\log k_3 = 12{,}308 + 0{,}5 \log T - \frac{17\,600}{4{,}575}, \qquad \text{(XII, 3—10)}$$

din care rezultă că energia de activare $E_3 = 17\,600$ cal. Reacția 4 fiind endotermă, $E_4 = E_3 + \Delta E_{34} = 17\,600 - 16\,500 = 1\,000$ cal. Cum constanta m este independentă de temperatură, $E_5 = E_4$, deci și $E_5 = 1\,000$ cal.

Din mecanismul de reacție desfășurat mai sus rezultă că un centru activ — atomul de brom — reacționează cu unul din reactanți — molecula de H_2 — pentru a da un nou centru activ — atomul de hidrogen — și produs final — acid bromhidric. Reacția în urma căreia se formează centrul activ inițial se numește *reacție de inițiere*. În mecanismul adoptat mai sus :

$$Br_2 \xrightarrow{1} 2\,Br$$

reprezintă reacția de inițiere. Reacțiile în care centrii activi — intermediarii — reacționează pentru a produce noi centri activi din reactanți se numesc *reacții de propagare* a lanțului. Așa sînt reacțiile 3 și 5 :

$$Br + H_2 \xrightarrow{3} HBr + H$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{5} HBr + Br$$

din mecanismul reacției de formare a acidului bromhidric.

Dacă se adoptă reprezentarea generală propusă de Semenov [2]), atunci fiecărui centru activ i se asociază un punct, iar reacția care conduce de la un centru activ la altul, o linie care unește cele două puncte corespunzătoare. Însemnînd cu L coeficientul de inducție chimică, prin definiție $L = 0$ dacă nu există reacție și $L = 1$ și excepțional $L = 2$ în caz contrar. Pentru a preciza o reacție chimică se afectează L cu indicii care arată centrele între care conduce reacția. Spre exemplu $L_{12} = 1$ arată că o reacție chimică conduce de la centrul M_1 la centrul M_2. În reacția de formare a acidului bromhidric avem doi centri activi : $M_1 = Br$ și $M_2 = H$ și legătura $M_1 \rightarrow M_2$. Reacțiile de propagare definesc deci ciclul alăturat pentru care $L_{12} = L_{21} = 1$, $\Sigma L = 2$.

Dacă centrul activ inițial dă naștere la un alt centru activ de aceeași natură, lanțul are o *verigă*; dacă dă naștere la n centri activi, lanțul

[1]) W. Jost, *Z. phys. Che .*, B. 3, 95 (1929).
[2]) N. N. Semenov, *Zhur Fiz. Khim.*, 17, 187 (1943).

va avea n verigi. În reacţia de formare a acidului bromhidric, lanţul are două verigi.

Reacţiile în a căror secvenţă se produce distrugerea centrilor activi se numesc reacţii de *terminare* sau *de rupere a lanţului*. În mecanismul de reacţie adoptat pentru formarea acidului bromhidric, reacţia 2 este o reacţie de rupere a lanţului. La acestea ar trebui adăugate şi reacţiile :

$$2H \rightarrow H_2 \qquad H + Br \rightarrow HBr$$

Aceste reacţii sînt însă cu mult mai încete decît reacţiile competitive corespunzătoare. În adevăr, raportul dintre viteza v_4 de combinare a atomilor de hidrogen şi viteza v_5 a reacţiei competitive 5 este dat de expresia :

$$\frac{v_4}{v_5} = \frac{k_4\,[H]^2}{k_5[Br_2][H]} = \frac{k_4\,[H]}{k_5\,[Br_2]}.$$

Înlocuind concentraţia [H] prin valoarea sa din (XII, 3—7) şi neglijînd termenul de inhibiţie k_4 [HBr], rezultă :

$$\frac{v_4}{v_5} \sim \frac{k_4}{k_5}\,\frac{k_3\,K_{12}^{1/2}\,[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{k_5\,[Br_2]^2} \sim \frac{k_4 k_3\,[H_2]}{k_5^2\,[Br_2]^2}\,K_{12}^{1/2}\,[Br_2]^{1/2}.$$

La 300°C, $K_{12}^{1/2}\,[Br_2]^{1/2} = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$ mol · cm^3 ; energiile de activare ale reacţiilor 3, 5 şi de recombinare a atomilor de hidrogen fiind practic nule, se poate atribui fiecăreia din constantele k_4, k_3, k_5 aceeaşi valoare egală cu 10^{14} cm$^3 \cdot$mol$^{-1} \cdot$s^{-1}. Admiţînd că $[H_2] = [Br_2] = 5 \cdot 10^{-5}$ ($\sim$ 1 atm la 25°C) :

$$\frac{v_4}{v_5} \sim 5 \cdot 10^{-6}. \qquad \text{(XII, 3—11)}$$

Deci $v_4 \ll v_5$ şi viteza de recombinare a hidrogenului este neglijabilă.

Procedînd la fel privitor la reacţia H + Br, vom avea de evaluat raportul $\frac{v_{HBr}}{v_5}$ dintre viteza acestei reacţii şi viteza reacţiei competitive 5 :

$$\frac{v_{HBr}}{v_5} = \frac{k_{HBr}[H][Br]}{k_5\,[H]\,[Br_2]} = \frac{k_{HBr}}{k_5\,[Br_2]}\,[Br].$$

Introducînd în locul concentraţiei [Br] expresia sa din (XII, 3—6), rezultă :

$$\frac{v_{HBr}}{v_5} = \frac{k_{HBr}}{k_5\,[Br_2]}\,K_{12}^{1/2}\,[Br_2]^{1/2}.$$

Admiţînd şi pentru k_{HBr} valoarea 10^{14} cm$^3 \cdot$mol$^{-1} \cdot$s^{-1}, iar pentru $[Br_2]$ valoarea $\sim 10^{-6}$ mol · cm^{-3} ($\sim$ 1 atm la 250°C) se obţine valoarea numerică a raportului :

$$\frac{v_{HBr}}{v_5} \sim 10^{-6}, \qquad \text{(XII, 3—12)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

din care reise că și viteza reacției H + Br este neglijabilă.

Ruperea lanțului după ecuația 2 are loc în interiorul mediului reactant, printr-o reacție în fază gazoasă *omogenă*. Ruperea omogenă a lanțului se mai poate produce în urma dezactivării centrilor activi prin ciocnire sau prin fixarea acestora pe molecule, formînd compuși incapabili să propage lanțul. În această din urmă categorie intră importantele reacții dintre centrii activi și inhibitori.

Afară de aceste terminări omogene de lanț, un loc important ocupă *terminările* de lanț *eterogene*. Din cauza acestora, viteza de reacție depinde de natura și de tratamentul anterior al reactorului, precum și de raportul $\frac{S}{V}$ dintre suprafața și volumul acestuia. Ruperea eterogenă a lanțului predomină la presiuni mici și mecanismul său implică adsorbția centrilor activi la pereții reactorului. Dacă γ este probabilitatea ca un centru activ să fie distrus la atingerea peretelui, viteza w cu care poate avea loc acest proces într-un reactor cilindric de diametrul d va fi :

$$w = \gamma \frac{c}{d} a = v a, \qquad \text{(XII, 3—13)}$$

unde c este viteza, iar a concentrația centrilor activi. Această relație este valabilă numai pentru valori mici ale probabilității γ ($\gamma \leqslant 1$) cînd centrii activi se reîntorc obișnuit de la perete fără a fi adsorbiți. În aceste condiții, concentrația lor în interiorul amestecului gazos reactant nu se deosebește practic de concentrația lor la perete. Se spune atunci că reacția eterogenă de terminare a lanțului are loc în *regim cinetic*.

Dacă γ are valoare mare (aproape unitate), concentrația particulelor active la perete va fi considerabil mai mică decît în interiorul fazei gazoase. Se produce astfel un *gradient* de concentrație pentru centrii activi, orientat normal la suprafața peretelui și viteza de adsorbție a acestora va fi egală cu viteza lor de difuzie la perete. Reacția de rupere eterogenă a lanțului are atunci loc în *regim difuzional* (de difuzie).

Legătura dintre factorii cinetici și difuzionali care determină ruperea eterogenă a lanțului a fost analizată de Frank-Kamenetski [1]). În starea staționară a reacției, viteza de distrugere a particulelor active $k \times a_S$, a_S fiind concentrația acestora la perete, este egală cu fluxul de difuzie :

$$k a_S = - D_A \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}x}, \qquad \text{(XII, 3—14)}$$

D_A fiind coeficientul de difuzie al particulelor active. Cîtul diferențial $\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}x}$ poate fi înlocuit prin $\frac{a - a_S}{\Delta}$, unde a este concentrația particulelor active în fază gazoasă, iar Δ grosimea filmului de adsorbție. Ecuația precedentă poate fi scrisă sub forma :

$$k a_S = \beta (a - a_S), \qquad \text{(XII, 3—15)}$$

[1]) D. A. Frank-Kamenetski, „Diffuziya i Teploperedacia v Himiceskoi Kinetike", Moskwa, 1947.

unde parametrul $\beta = \frac{D_A}{\Delta}$ poate fi numit *constanta vitezei de difuzie* prin analogie cu constanta vitezei de reacție. Rezolvînd în raport cu a_S, se obține :

$$a_S = \frac{\beta}{k + \beta} a, \qquad \text{(XII, 3—16)}$$

iar viteza de rupere a lanțului :

$$w = k a_S = \frac{k \beta}{k + \beta} a = \overset{*}{k} a. \qquad \text{(XII, 3—17)}$$

Adică, constanta de viteză a terminării lanțului este dată de relația :

$$\overset{*}{k} = \frac{k \beta}{k + \beta} \text{ sau } \frac{1}{\overset{*}{k}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}. \qquad \text{(XII, 3—18)}$$

Sînt de deosebit două cazuri extreme : $k \ll \beta$ și $k \gg \beta$. În primul caz, $\overset{*}{k} = k$, $a_S = a$; deci :

$$w = k a. \qquad \text{(XII, 3—19)}$$

Se regăsește o expresie asemănătoare cu (XII, 3—13), în care $k = v_2$. Valoarea redusă a constantei k și o concentrație constantă a centrilor activi în toată secțiunea reactorului sînt date caracteristice pentru regimul cinetic. În al doilea caz $\overset{*}{k} = \beta$; deci :

$$w = \beta a , \qquad \text{(XII, 3—20)}$$

iar $a_S \ll a$. Ruperea lanțului are loc în regim de difuzie.

Tratarea formală a ruperii eterogene a lanțului dă o imagine doar calitativă a regimurilor în care acest proces are loc și condițiile de tranziție de la un regim la altul. Din tratarea riguroasă [1]) a problemei reținem numai cîteva rezultate. Constanta k poate fi exprimată printr-o relație de forma :

$$k = B c \varepsilon, \qquad \text{(XII, 3—21)}$$

în care B este o constantă care depinde de forma și diametrul reactorului, c este viteza medie a particulelor care difuzează, iar ε este eficacitatea peretelui de a distruge centrii activi. Ea variază cu temperatura, conform relației :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XII, 3—22)}$$

[1]) Pentru tratarea riguroasă : V. R. Bursian, V. S. Sorokin, *Z. phys. chem.*, B. 12, 247 1931) ; V. N. Kondratiev, op.cit., p. 109—113.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul general, pentru un regim intermediar :

$$\overset{*}{k} = A\, e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(XII, 3—23)}$$

constanta de viteză $\overset{*}{k}$ se prezintă sub o formă analogă cu a reacțiilor omogene, cu deosebirea că factorul preexponențial depinde de concentrație, de diametrul reactorului și variază invers cu presiunea.

Formarea acidului bromhidric din elemente reprezintă exemplul clasic al unei reacții în lanț simplu cu doi centri (intermediari) activi H și Br. Halogenarea compușilor organici are loc de asemenea prin reacții în lanț liniar, cu doi centri activi. Ne vom folosi de aceste reacții pentru a da o formulare mai generală și a aduce unele completări sistemelor cu doi centri activi.

Reacțiile de halogenare a combinațiilor organice pot fi inițiate atît termic cît și fotochimic [1]). În cele ce urmează va fi considerată numai *inițierea termică*. Reacția globală :

$$X_2 + RH \rightleftarrows RX + HX$$

în care X reprezintă un halogen iar R un radical organic, se desfășoară după următorul mecanism :

Inițierea $\quad X_2 \xrightarrow{i} 2\,X$

Propagarea
$$\begin{cases} X + RH \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} R + XH \\ R + X_2 \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} RX + X \end{cases}$$

Terminarea
$$\begin{cases} X + X \xrightarrow{f_X} X_2 \\ X + R \xrightarrow{f_{XR}} RX \\ R + R \xrightarrow{f_R} R_2 \end{cases}$$

Pentru generalizare s-au prevăzut toate trei reacțiile posibile de rupere a lanțului.

Aplicînd sistemului condițiile de staționaritate, se obține, pentru lanțuri lungi :

$$\frac{[R]_{st}}{[X]_{st}} \cong \frac{k_1[RH] + k_4[RX]}{k_3[X_2] + k_2[XH]} = \frac{k_1[RH]}{k_3[X_2]} \cdot \frac{1 + \dfrac{k_4}{k_1}\dfrac{[RX]}{[RH]}}{1 + \dfrac{k_2}{k_3}\dfrac{[XH]}{[X_2]}} = \vartheta$$

[1]) S. W. Benson, op.cit., p. 332 ; K. J. Laidler, op. cit.., p. 413.

$$[X] - \frac{2k_t[X_2] + [X](k_1[RH] + k_4[RX])}{k_{tX}[X]\left(1 + \frac{k_{tRX}}{k_{tX}}\vartheta\right) + k_1[RH] + k_4(RX]} =$$

$$= \frac{k_{tX}[X]^2\left(1 + \frac{k_{tRX}}{k_{tX}}\vartheta\right) - 2k_i[X_2]}{k_{tX}[X]\left(1 + \frac{k_{tRX}}{k_{tX}}\vartheta\right) + k_1[RH] + k_4[RX]} = 0. \quad \text{(XII,3 — 24)}$$

Deci :

$$[X]_{st} = \frac{(2k_i[X_2])^{1/2}}{k_{tX}^{1/2}\left(1 + \frac{k_{tRX}}{k_{tX}}\vartheta\right)^{1/2}}. \quad \text{(XII, 3—25)}$$

Totodată :

$$\frac{d[X_2]}{dt} = k_4[RX][X] - k_3[R][X_2] - k_i[X_2] + k_{tX}[X]^2.$$

Înlocuind ultimii doi termeni rezultă :

$$k_{tX}[X]^2 - k_i[X_2] = -k_{tRX}\vartheta[X]^2,$$

cantitate ce poate fi neglijată pentru lanţuri lungi. Se obţine astfel :

$$-\frac{d[X_2]}{dt} \cong k_3[R][X_2] - k_1[RX][X] = k_3[X_2]\vartheta[X] - k_4[RX][X].$$

[XII, 3—26)

Această expresie, relativ complicată, deşi aproximativă, se simplifică în trei condiţii extreme, care corespund, fiecare, la cazul cînd una din reacţiile de terminare predomină :

Primul caz. Terminarea lanţului : $X + X \xrightarrow{t_X} X_2$. În acest caz, neglijînd reacţia inversă 4, se se obţine succesiv :

$$-\frac{d[X_2]}{dt} = \frac{k_1[RH]}{k_3[X_2] + k_2[XH]} k_3[X_2][X] \cong$$

$$\cong \frac{k_1[RH]}{1 + \frac{k_2}{k_3}[XH]}[X] = k_1\left(\frac{k_i}{k_{tX}}\right)^{1/2}\frac{[RH][X_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_2}{k_3}\frac{[XH]}{[X_2]}}. \quad \text{(XII, 3—27)}$$

Pentru R = H şi X = Br, ecuaţia ia forma (XII, 3—1).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cazul al doilea. Terminarea lanțului: $X + R \xrightarrow{t_{XR}} RX$:

$$-\frac{d[X_2]}{dt} = k_3[X_2]\,\vartheta\,[X] = \frac{k_3[X_2]\,k_1[RH]}{k_3[X_2] + k_2[HX]}[X] = \frac{k_1[RH]}{1 + \frac{k_2[HX]}{k_3[X_2]}}[X]$$

$$= \frac{k_1[RH]}{1 + \frac{k_2[XH]}{k_3[X_2]}} \cdot \frac{(2k_i[X_2])^{1/2}}{(k_{tXR}\,\vartheta)^{1/2}} =$$

$$= \frac{k_1[RH]}{1 + \frac{k_2[XH]}{k_3[X_2]}} \cdot \frac{(2k_i[X_2])^{1/2}(k_3[X_2])^{1/2}\left(1 + \frac{k_2[HX]}{k_3[X_2]}\right)^{1/2}}{k_{tXR}^{1/2}(k_1[RH])^{1/2}}$$

$$= \left(\frac{2k_i\,k_1\,k_2}{k_{tXR}}\right)^{1/2} \frac{[RH]^{1/2}[X_2]}{\left(1 + \frac{k_2[XH]}{k_3[X_2]}\right)^{1/2}}. \qquad \text{(XII, 3—28)}$$

Cazul al treilea. Terminarea: $R + R \xrightarrow{t_R} R_2$:

$$-\frac{d[X_2]}{dt} = \frac{k_1[RH]}{1 + \frac{k_2[XH]}{k_3[X_2]}}[X] = \frac{k_1[RH]}{1 + \frac{k_2[XH]}{k_3[X_2]}} \frac{(2k_i[X_2])^{1/2}}{k_{tR}^{1/2}\vartheta} =$$

$$= k_3\left(\frac{2k_i}{k_{tR}}\right)^{1/2}[X_2]^{3/2}. \qquad \text{(XII, 3—29)}$$

Din aceste relații rezultă că ordinul de reacție depinde de reacția de terminare iar inhibiția prin XH se micșorează cînd reacția de rupere a lanțului implică radicalul R.

Cele mai multe reacții de halogenare corespund primului caz. Cîteva reacții de halogenare corespund cazului al doilea, iar unele trec de la cazul al treilea (pentru temperaturi coborîte) la cazul al doilea (la temperaturi mai ridicate).

Pentru caracterizarea reacțiilor în lanț, o deosebită importanță revine conceptului de lungime a lanțului. Dacă reprezentăm o verigă a lanțului printr-un segment de dreaptă, o reacție în lanț liniar ia forma unei linii în zig-zag (fig. XII—1). Lungimea medie a lanțului λ poate fi

Fig. XII—1. — Reprezentarea unui lanț liniar.

identificată cu numărul verigilor care separă reacția de rupere a lanțului de reacția de inițiere.

Lungimea lanțului poate fi definită însă și prin raportul dintre numărul moleculelor de produs RX și numărul radicalilor formați în sistem. Acest raport este totodată egal cu raportul dintre viteza de formare a produsului RX și viteza de formare a purtătorilor de lanț. Neglijînd reacțiile opuse și introducînd mărimi staționare, se obține:

$$\frac{d[RX]}{dt} \cong k_3 [X_2] [R] = k_3 [X_2] \vartheta [X] =$$

$$= \frac{k_1 [RH] \left(1 + \dfrac{k_2 [XH]}{k_3 [X_2]}\right)^{-1} (2 k_i [X_2])^{1/2}}{k_{tX}^{1/2} \left(1 + \dfrac{k_{tRX}}{k_{tX}} \vartheta\right)^{1/2}}$$

$$\frac{d[X]}{dt} = 2 k_i [X_2].$$

Lungimea lanțului λ ia astfel valoarea:

$$\lambda = \frac{k_1 [RH] \left(1 + \dfrac{k_2 [XH]}{k_3 [X_2]}\right)^{-1}}{2 (k_i k_{tX} [X_2])^{1/2} \left(1 + \dfrac{k_{tRX}}{k_{tX}}\right)^{1/2}}. \qquad \text{(XII, 3—30)}$$

Presupunînd că terminarea se petrece după schema $X + X \xrightarrow{t_X} X_2$ și neglijind inhibiția k_2 [XH], rezultatul se simplifică, devenind:

$$\lambda_{termic} = \frac{k_1 [RH]}{2 (k_i k_{tX} [X_2])^{1/2}}. \qquad \text{(XII, 3—31)}$$

Dintre constantele de viteză care figurează în expresia lungimii lanțului, o importanță revine numai constantelor k_1 și k_i. Energia de activare $E_1 - \frac{1}{2} E_i$ pentru lungimea lanțului λ_{termic} este în general negativă deoarece $E_i > 2 E_1$. De aici urmează că odată cu ridicarea temperaturii, lungimea lanțului descrește. Rezultatul decurge din faptul că viteza reacției de propagare a lanțului crește proporțional cu concentrația radicalilor liberi pe cînd viteza reacției de rupere a lanțului crește proporțional cu pătratul acestei concentrații.

În tabloul XII—1 sînt date lungimile lanțului pentru cîteva reacții de bromurare[1]). În coloana a 3-a este dat raportul $\vartheta = \frac{[R]}{[Br]}$, iar în

[1]) S. W. Benson, J. H. Buss, *J.Chem.Phys.*, 27, 301 (1958); S. W. Benson, op. cit. p. 337.

BCUJ — CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

coloana următoare λ_{termic} calculat din (XII, 3—31). În penultima coloană este dat raportul dintre terminarea potrivit reacției R + X, comparativ cu X + X. De observat că pe măsură ce complexitatea reactantului RH se mărește, concentrația sa [RH], în raport cu [Br], crește. Odată cu această schimbare, E descrește și deci viteza de reacție și lungimea lanțului cresc.

Apropierea de starea staționară are loc într-un interval de timp care poate fi evaluat din mecanismul cinetic și din constantele de viteză ale reacțiilor de inițiere și de rupere a lanțului. Pentru reacții în lanț omogene, în care reacția de terminare este X + X, timpul t_a necesar pentru ca concentrația intermediarului X să ajungă la fracțiunea a din concentrația staționară este dat de relația [1]:

TABLOUL XII—1

Lungimea lanțurilor în reacțiile de bromurare
$Br_2 + RH \rightarrow RBr + HBr$

Substanța	T, °K	$\vartheta = \frac{[R]}{[Br]}$	λ_{termic}	$\frac{R_{fXR}}{R_{fX}}$	F_a pentru $a = 0{,}9$
H — H	570	$4 \cdot 10^{-7}$	120	$4 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-6}$
CH_3 — H	570	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	100	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-7}$
C_2H_5 — H	500	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	3 600	0,75	$9 \cdot 10^{-5}$
$(CH_3)_3C$ — H	400	0,57	$4 \cdot 10^{9}$	0,38	0,04
$(CH_3)_3C$ — CH_2 — H	470	1,5	$2 \cdot 10^{5}$	120	$2 \cdot 10^{-4}$
$C_6H_5CH_2$ — H	440	20	$1 \cdot 10^{7}$	2 800	0,005

$$t_a = \frac{1}{4\, k_{tX}\, K_{ec.}^{1/2}\, [X_2]^{1/2}} \ln \frac{1+a}{1-a}, \qquad \text{(XII, 3—32)}$$

în care $K_{ec.} = \frac{k_i}{k_{tX}}$. Fracțiunea din reacție F_a care are loc în acest interval de timp este:

$$F_a = 1 - \frac{[RH]_a}{[RH]_0}, \qquad \text{(XII, 3—33)}$$

unde:

$$\ln\,(1 - F_a) = \frac{k_1}{4\, k_{tX}} \ln\,(1 - a^2). \qquad \text{(XII, 3—34)}$$

F_a nu depinde de viteza reacției de inițiere ci numai de raportul dintre vitezele reacțiilor de propagare și terminare.

În ultima coloană din tabloul XII—1 este dată fracțiunea din reacție F_a pentru $a = 0{,}9$.

[1] S. W. Benson, J. N. Buss, op. cit.

Introducînd unele simplificări, Benson şi Buss [1]) au calculat temperaturile la care într-un interval de timp t_a concentraţia radicalilor atinge 90% din valoarea sa staţionară. Pentru atomii cîtorva molecule biatomice din procesele omogene, rezultatele sînt date în tabloul XII—2.

TABLOUL XII—2

Temperaturile şi intervalele de timp necesare pentru a atinge 90 % din concentraţia staţionară atomii moleculelor biatomice din procese omogene

Speciile X_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	H_2	O_2
t_a, sec.	Temperaturile, °K					
0,1	550	1 080	780	560	2 330	2 710
1,0	455	880	640	470	1 860	2 150
10,0	390	740	550	410	1 560	1 600
100,0	340	650	480	350	1 340	1 540

Temperaturile limită sînt ridicate chiar şi pentru molecule în care atomii sînt slab legaţi, cum este I_2 iar perioadele prestaţionare sînt relativ lungi.

4. EXEMPLE DE REACŢII ÎN LANŢ LINIAR

Ca exemple de reacţii în lanţ linear, vom considera reacţiile de formare a hidracizilor (HF, HCl,...) din elemente şi reacţiile de piroliză a combinaţiilor organice. Dintre reacţiile din prima grupă, reacţia de formare a acidului bromhidric a fost amănunţit analizată în paragraful precedent unde a servit la concretizarea reacţiilor în lanţ simplu. În formarea acidului iodhidric, predomină reacţia elementară bimoleculară $H_2 + I_2$ care a fost adesea menţionată în § I, 3, § VI, 1 şi § VIII, 2. Formarea acidului fluorhidric are loc printr-o reacţie în lanţ ramificat şi va fi tratată în paragraful următor. Rămîne deci să aruncăm o privire numai asupra reacţiei dintre Cl_2 şi H_2 care se desfăşoară printr-un mecanism în lanţ simplu.

A fost studiată cu precădere reacţia fotochimică de formare a acidului clorhidric şi mai puţin reacţia termică corespunzătoare [2]). Expresia :

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{k\,I\,[H_2]\,[Cl_2]}{m\,[Cl_2] + [O_2]\,[H_2] + \dfrac{[Cl_2]}{10}}, \qquad \text{(XII, 4—1)}$$

propusă de Bodenstein şi Unger [3]), în care I este intensitatea luminii absorbite, redă corect datele experimentale. La presiuni ale oxigenului

[1]) S. W. Benson, J. N. Buss, op. cit.
[2]) K. J. Laidler, op. cit., p. 960 şi următoare.
[3]) M. Bodenstein, W. Unger, *Z. phys. Chem.*, **B 11**, 253 (1930).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mai mari decît 0,04 mm Hg, primul termen de la numitor poate fi neglijat și expresia vitezei ia forma:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{k I [H_2][Cl_2]}{[O_2][H_2] + \frac{[Cl_2]}{10}}, \qquad (XII, 4-2)$$

propusă anterior de Thon [1]). La concentrația extrem de redusă a oxigenului viteza de formare a acidului clorhidric:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{kI}{m}[H_2] \qquad (XII, 4-3)$$

devine independentă de concentrația clorului.

Dintre numeroasele mecanisme de reacție propuse, cel mai plauzibil pare a fi următorul, imaginat de Göhring [2]):

$$Cl_2 + \xrightarrow{1} 2Cl$$

$$Cl + H_2 \xrightarrow{2} HCl + H$$

$$H + Cl_2 \xrightarrow{3} HCl + Cl$$

$$H + O_2 \xrightarrow{4} HO_2$$

$$Cl + O_2 \xrightarrow{5} ClO_2$$

$$Cl + X \xrightarrow{6} ClX$$

în care X reprezintă o substanță care îndepărtează atomii de clor.

Aplicînd principiul staționarității formării atomilor de H și Cl după acest mecanism, se obține:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{2\frac{k_3}{k_4} I [H_2][Cl_2]}{\frac{k_3 k_6}{k_2 k_4}[Cl_2][X] + [O_2][H_2] + \frac{k_3 k_5}{k_2 k_4}[Cl_2] + \frac{k_6}{k_2}[X]}. \qquad (XII, 4-4)$$

Cu excepția ultimului termen de la numitor, expresia este de forma (XII, 4—1) în care:

$$k = 2\frac{k_3}{k_4}, \quad m = \frac{k_3 k_6}{k_2 k_4}[X], \quad \frac{k_3 k_5}{k_2 k_4} = \frac{1}{10}.$$

---

[1]) N. Thon, *Z. phys. Chem.*, **124**, 327 (1926).
[2]) R. Göhring, *Z. Elektrochem.*, **27**, 511 (1921).

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Mecanismul adoptat duce deci la o ecuaţie cinetică care concordă în esenţă cu ecuaţia stabilită experimental. Produsul HO_2 care apare în reacţia 4 este nestabil şi se transformă în H_2O_2, prin reacţiile probabile:

$$2\ HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H$$

urmate de descompunerea apei oxigenate.

Cinetica reacţiei termice a format de asemenea obiectul mai multor cercetări[1]). La temperaturi de peste 200°C, reacţia pare a decurge asemănător procesului fotochimic al cărui mecanism a fost schiţat mai sus. Reacţia de iniţiere:

$$Cl_2 \rightarrow 2\ Cl$$

constă din disocierea moleculelor de clor. De aceea în locul intensităţii luminii absorbite I din ecuaţia (XII, 4—1) intră acum concentraţia Cl_2 care apare astfel la puterea a doua în numărător:

$$\frac{d\,[HCl]}{dt} = \frac{k'\,[H_2]\,[(Cl_2]^2}{m'\,[Cl_2] + [O_2]\,[H_2] + k''\,[Cl_2]}\,. \qquad \text{(XII, 4—5)}$$

Faţă de reacţia fotochimică, o complicaţie în plus apare în reacţia termică. Pe cînd în prima, formarea atomilor de clor are loc în faza gazoasă, în reacţia termică descompunerea moleculelor de clor are loc la peretele reactorului ca reacţie de suprafaţă. În adevăr, energia de activare pentru disocierea omogenă a clorului trebuie să fie egală cel puţin cu 57 kcal·mol^{-1} care reprezintă energia de disociere a sistemului şi procesul de iniţiere ar urma să fie prea încet pentru viteza totală cu care se petrece reacţia. Avînd loc la suprafaţa reactorului, energia de activare se poate coborî la jumătate din energia de disociere şi viteza reacţiei de iniţiere poate ajunge la o valoare suficientă pentru a da seamă de viteza de formare a acidului clorhidric.

Au putut fi evaluate energiile de activare ale proceselor elementare din mecanismul de formare a acidului clorhidric. Pentru reacţia $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ energia de activare a fost determinată direct[2]) introducînd clor atomic în hidrogen şi măsurînd coeficientul de temperatură al reacţiei. Rezultă o energie de activare de 6,0 kcal·mol^{-1}. Energia de activare a reacţiei considerate mai poate fi dedusă şi din reacţia fotochimică totală. În adevăr, admiţînd mecanismul lui Göhring, în absenţa oxigenului, ecuaţia (XII, 4—4) devine:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{2\,\frac{k_2}{k_6}\,I\,[H_2]}{[X]}\,. \qquad \text{(XII, 4—6)}$$

---

[1]) K. J. Laidler, op.cit., p. 364, unde sînt date şi indicaţii bibliografice.
[2]) W. H. Rodebush, W. C. Klingelhofer, *J.Am.Chem. Soc.*, 55, 130 (1933).

Energia de activare corespunde atunci raportului $\frac{k_2}{k_6}$ și de fapt numai reacției 2 deoarece se poate presupune că reacția 6 decurge fără energie de activare. Pentru reacția totală se obține, în absența oxigenului, o energie de activare egală cu 5,8 — 5,9 kcal·mol^{-1}, în bun acord cu valoarea la care conduce metoda directă.

Reacția $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ este prea rapidă și energia sa de activare nu poate fi determinată din măsurători directe de viteză. Poate fi însă evaluată din analiza vitezei reacției totale. În prezența unui exces de oxigen, ecuația (XII, 4—4) poate fi pusă, aproximativ, sub forma:

$$\frac{d\,[HCl]}{dt} = \frac{2\,\frac{k_3}{k_4}\,I\,[Cl_2]}{[O_2]}. \qquad \text{(XII, 4—7)}$$

Energia sa de activare este egală cu 2 kcal·mol^{-1} și constituie o măsură a diferenței $E_3 - E_4$. Cum $E_4 > 0$, cele 2 kcal reprezintă o limită inferioară a energiei E_3. O limită superioară a acesteia rezultă din faptul experimental că în reacția de formare a acidului clorhidric, spre deosebire de reacția similară de formare a acidului bromhidric, nu există o inhibiție măsurabilă datorată prezenței acidului clorhidric. Aceasta înseamnă că reacția $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$ este de cel puțin 100 de ori mai înceată decît reacția $H + Cl_2 \rightarrow HCl + H$. Admițînd factori de frecvență egali, rezultă că energiile de activare diferă cu cel puțin 1,4 kcal. Deoarece energia de activare a reacției $H + HCl$ este 5,0 kcal, urmează pentru $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ o energie de activare mai mică decît 3,6 kcal·mol^{-1}. Valoarea sa este astfel cuprinsă între 2 și 3,6 kcal·mol^{-1}. În tabloul XII—3 sînt date energiile de activare pentru procesele elementare care participă la formarea hidracizilor [1]).

TABLOUL XII—3

Energiile de activare ale proceselor elementare din reacțiile $X_2 + H_2$

Reacția	Energia de activare, în kcal·mol^{-1}, pentru X egal cu		
	Cl	Br	I
$X + H_2 \rightarrow HX + H$	6,0	17,2	33,4
$H + X_2 \rightarrow HX + X$	2,0—3,6	1,2	0
$H + XH \rightarrow H_2 + X$	5,0	1,2	1,5

A fost cercetat de asemenea procesul terminal $H + O_2$ a cărui energie de activare este de asemenea mică. Din datele experimentale a reieșit că acesta reprezintă un proces de triplă ciocnire.

[1]) K. J. Laidler, op. cit., p. 361.

Din considerațiile de mai sus rezultă că schema propusă pentru formarea acidului clorhidric diferă în unele importante privințe de cea propusă pentru reacția dintre hidrogen și brom. Principala diferență constă în includerea reacției $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$ și excluderea din mecanism a reacției H+HCl. Din tabloul XII—3, rațiunea neglijării reacției $H + HCl$ apare imediat. În adevăr, această reacție decurge cu o viteză neglijabilă față de reacția $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ a cărei energie de activare este cu mult mai mică decît a primei. În reacția dintre brom și hidrogen reacțiile $H + Br_2$ și $H + HBr$ decurg cu viteze comparabile (energiile lor de activare sînt egale) și HBr inhibă reacția.

Reacția $H + O_2$ este importantă în reacția dintre clor și hidrogen și neglijabilă în reacția dintre brom și hidrogen. Prima este cam de 20 de ori mai înceată decît reacția $H + Cl_2$. Cum aceasta, așa cum rezultă din tabloul XII—3, este cu mult mai înceată decît reacția $H + Br$, reacția $H + O$ devine neglijabilă comparativ cu $H + Br_2$. Concluzia se aplică și la celelalte reacții de terminare a lanțului $Cl + O_2$ și $Cl + X$, rămînînd semnificativă în reacția $Br_2 + H_2$ numai reacția terminală $Br + Br$.

Din diferența dintre energiile de activare ale proceselor elementare ale reacțiilor dintre hidrogen și clor, brom, iod se poate explica de asemenea cum reacția dintre H_2 și I_2 este predominant elementară pe cînd celelalte două, dintre H_2 și Br precum și dintre $H_2 + Cl$ sînt reacții complexe. În tabloul XII—4 sînt date valorile energiilor de activare ale proceselor elementare corespunzătoare [1]).

TABLOUL XII—4

Energiile de activare a reacțiilor halogen-hidrogen

Reacția	Energia de activare în kcal·mol^{-1} pentru X egal cu		
	Cl	Br	I
$H_2 + X_2 \rightarrow 2\,HX$	50	45	40,7
$1/2\ X_2 \rightarrow X$	28	23	17
$X + H_2 \rightarrow XH + H$	6,0	17,6	33,4
$H + X_2 \rightarrow XH + X$	2—3,6	1,2	0
Suma ultimelor trei valori	37	41	50,4

Pentru reacția dintre hidrogen și iod, energia de activare a procesului elementar molecular este egală cu 40,7 kcal·mol^{-1} pe cînd a reacției complexe totale trece de 50 kcal·mol^{-1}. Deoarece aceasta din urmă este mult mai mare decît cea care revine mecanismului molecular, urmează să predomine în reacție, procesul molecular, ceea ce experiența confirmă.

Alta este situația pentru reacțiile dintre hidrogen și clor sau brom. Pentru mecanismul complex, energia de activare a acestor reacții este mai mică decît a procesului elementar molecular. În aceste reacții va predomina deci mecanismul atomic, în cadrul unei cinetici complicate, în acord cu datele experimentale.

[1]) K. J. Laidler, op. cit., p. 369.

O altă grupă de reacții în lanț simplu este reprezentată prin reacțiile de piroliză a substanțelor organice. Primul mecanism general privind cinetica acestor reacții a fost propus de Rice și Herzfeld [1]). Premisele sale pot fi rezumate prin următoarea schemă:

Inițierea: Constă în formarea de radicali liberi prin ruperea moleculelor la legătura lor slabă.

Propagarea lanțului: 1) Unul din acești radicali extrage H de la reactant pentru a forma o moleculă saturată și un nou radical (propagare de primul ordin): 2) Radicalii liberi de tipul $RCH_2 - CH_2 -$ se pot autostabiliza separînd etilenă

$$RCH_2 - CH_2 \rightarrow R + CH_2 = CH_2$$

(propagare de ordinul al doilea).

Terminare: Asocierea sau disproporționarea radicalilor are ca rezultat ruperea — terminarea — lanțului.

Confirmate prin lucrări ulterioare, aceste premise se dovedesc de mare utilitate pentru descifrarea complicatului mecanism al reacțiilor de piroliză.

Hidrocarburile fiind cele mai simple combinații organice, este firesc să începem cu studiul pirolizei lor. Dintre numeroasele reacții de piroliză a hidrocarburilor, piroliza etanului a format obiectul celor mai multe cercetări și reacția sa de piroliză este cunoscută mai bine decît a oricărei alte hidrocarburi. De aceea, pentru a ilustra mecanismul Rice-Herzfeld, vom analiza mai amănunțit această reacție.

Între 800 și 1000°K, etanul se descompune în H_2 și C_2H_4, care constituie principalii produși de reacție, alături de care mai iau naștere mici cantități de CH_4 și urme de hidrocarburi superioare, îndeosebi C_3H_8 și C_3H_6. Reacția totală este deci:

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$$

însoțită, în mică măsură, de reacția:

$$C_2H_6 \rightleftarrows CH_4 + \frac{1}{2} C_2H_4$$

și în măsură foarte redusă de procesul:

$$C_2H_6 \rightleftarrows CH_4 + \frac{1}{3} C_3H_6$$

Mecanismul după Rice-Herzfeld se compune din următoarele reacții:

$$C_2H_6 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2CH_3$$

$$CH_3 + C_2H_6 \underset{4}{\overset{3}{\rightleftarrows}} CH_4 + C_2H_5$$

[1]) F. O. Rice, K. F. Herzfeld, *J.Am.Chem.Soc.*, **56**, 284 (1934).

$$\text{Propagare}\begin{cases} C_2H_5 \underset{6}{\overset{5}{\rightleftarrows}} C_2H_4 + H \\ H + C_2H_6 \underset{8}{\overset{7}{\rightleftarrows}} H_2 + C_2H_5 \end{cases}$$

$$2\ C_2H_5 \xrightarrow{9} C_2H_4 + C_2H_6$$

$$\xrightarrow{9'} C_4H_{10}$$

$$CH_3 + C_2H_5 \xrightarrow{10} CH_4 + C_2H_4$$

$$\xrightarrow{10'} C_3H_8$$

$$H + CH_4 \xrightarrow{11} H_2 + CH_3$$

$$H + C_2H_5 \xrightarrow{12} H_2 + C_2H_4$$

$$\xrightarrow{12'} 2\ CH_3$$

în care s-a neglijat formarea hidrocarburilor superioare.

Cel mai simplu set de reacții din schema precedentă cuprinde reacțiile :

inițierea : $C_2H_6 \xrightarrow{1} 2\ CH_3$

$$CH_3 + C_2H_6 \xrightarrow{3} CH_4 + C_2H_5$$

propagare : $C_2H_5 \underset{6}{\overset{5}{\rightleftarrows}} C_2H_4 + H$

$$H + C_2H_6 \underset{8}{\overset{7}{\rightleftarrows}} C_2H_5 + H_2$$

terminare : $2\ C_2H_5 \xrightarrow{9} C_2H_4 + C_2H_6$

$$\xrightarrow{9'} C_4H_{10}$$

Aplicînd principiul concentrațiilor staționare pentru H, CH_3 și C_2H_5 rezultă :

$$\frac{[H]}{[C_2H_5]} = \frac{k_5 + k_8[H_2]}{k_6[C_2H_4] + k_7[C_2H_6]}, \qquad \text{(XII, 4—8)}$$

$$[CH_3] = \frac{2k_1}{k_3}, \qquad \text{(XII, 4—9)}$$

$$[C_2H_5] = \left(\frac{k_1[C_2H_6]}{k_9 + k_{9'}}\right)^{1/2}. \qquad \text{(XII, 4—10)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru viteza de reacție a etanului se obține expresia :

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = 3k_1\left(1-\frac{1/3}{1+\frac{k_{9'}}{k_9}}\right)[C_2H_6] + k_5\left(\frac{\frac{k_1}{k_9}}{1+\frac{k_{9'}}{k_9}}\right)^{1/2}\times$$

$$\times\frac{1-[C_2H_4][H_2]/K_{cc}[C_2H_6]}{1+\frac{k_6[C_2H_4]}{k_7[C_2H_6]}}[C_2H_6]^{1/2} \qquad \text{(XII, 4—11)}$$

în care K_{cc} este constanta de echilibru a reacției $C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$. În stadiul inițial al reacției $[C_2H_4] \ll [C_2H_6]$ și expresia precedentă devine :

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = 3k_1\left(1-\frac{1/3}{1+\frac{k_{9'}}{k_9}}\right)[C_2H_6] + k_5\left(\frac{\frac{k_1}{k_9}}{1+\frac{k_{9'}}{k_9}}\right)^{1/2}[C_2H_6]^{1/2}. \qquad \text{(XII, 4—12)}$$

Primul termen reprezintă scăderea concentrației etanului în urma reacției de inițiere și de rupere a lanțului. Termenul al doilea constituie contribuția lanțului. Dacă lanțul este foarte lung k_5 are valori mari și predomină termenul în $[C_2H_6]^{1/2}$: reacția totală este atunci de ordinul 1/2. Dacă lanțul este foarte scurt, predomină primul termen și reacția este de ordinul întîi. Cea mai plauzibilă valoare a raportului $\frac{k_6}{k_7}$ este 90. Pentru ca aproximația (XII, 4—12) să fie valabilă, trebuie ca $\frac{[C_2H_4]}{[C_2H_6]} < \frac{1}{90}$, condiție îndeplinită numai la începutul reacției și pentru foarte scurt timp.

O aproximație mai bună, în care intră termenul de inhibiție $\frac{k_6[C_2H_4]}{k_7[C_2H_6]}$ se obține neglijind unitatea față de acest termen. Atunci contribuția lanțului (termenul al doilea din (XII, 4—11)) devine :

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt}_{\text{lanț.}} = \frac{\frac{k_5}{k_6}k_7(k_1/k_9)^{1/2}}{\left(1+\frac{k_{9'}}{k_9}\right)^{1/2}}\frac{[C_2H_6]^{3/2}}{[C_2H_4]}\left\{1-\frac{[C_2H_4][H_2]}{K_{cc}[C_2H_6]}\right\}. \qquad \text{(XII, 4—13)}$$

Ordinul de reacție este însă complicat.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Datele experimentale privind ordinul de reacție și energiile de activare ale proceselor elementare parțiale nu sînt suficient de exacte pentru a testa cu ajutorul lor mecanismul de reacție propus. În aceste condiții, numai distribuția produșilor și viteza absolută de reacție pot fi utilizate pentru verificarea mecanismului.

În cazul de față, CH_4 este un produs minor de reacție și raportul $\frac{[H_2]}{[CH_4]}$ poate fi calculat din schema simplă de mai sus. Rezultă atunci:

$$\frac{[H_2]}{[CH_4]} \cong \frac{k_5}{2(k_1 k_9'[C_2H_6])^{1/2}}, \qquad \text{(XII, 4—14)}$$

unde s-a pus $k_9 = 0$ și s-au neglijat reacțiile inverse și inhibiția datorată etilenei.

Utilizînd datele experimentale din tabloul XII—5 [1]) se poate evalua raportul $\frac{[H_2]}{[CH_4]}$. Se obține $\frac{[H_2]}{[CH_4]} \sim 5$ pentru $[C_2H_6] = 1$ atm și 900°K, ordin de mărime perfect compatibil cu mecanismul de reacție adoptat.

Utilizînd datele din tabloul XII—5, se poate calcula viteza de reacție $-\frac{d[C_2H_6]}{dt}$. Considerînd numai contribuția lanțului din (XII, 4—12) se obține o viteză egală cu $6 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$. la 900°C, pe cînd valoarea experimentală este de circa 4 ori mai mică și egală cu $1{,}4 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$. Diferența provine, probabil, din aproximațiile introduse în calcul.

TABLOUL XII—5

Reacția	A	E, kcal mol^{-1}	k
$C_2H_6 \xrightarrow{1} 2\,CH_3$	$2 \cdot 10^{18}$	88,0	$1 \cdot 10^{-3}$
$CH_3 + C_2H_6 \xrightarrow{3} CH_4 + C_2H_6$	$2 \cdot 10^{8}$	10,4	$6 \cdot 10^{5}$
$C_2H_5 \xrightarrow{5} C_2H_4 + H$	$2{,}4 \cdot 10^{13}$	40,6	$3{,}3 \cdot 10^{3}$
$H + C_2H_6 \xrightarrow{7} C_2H_5 + H_2$	$2 \cdot 10^{9}$	6,4	$6 \cdot 10^{7}$
$2\,C_2H_5 \xrightarrow{9} C_2H_4 + C_2H_6$	$1{,}7 \cdot 10^{10}$	0,8	$1 \cdot 10^{10}$
$\xrightarrow{9'}$	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	0	$1{,}6 \cdot 10^{10}$
$2\,CH_3 \xrightarrow{2} C_2H_6$	$3{,}0 \cdot 10^{10}$	0	$3 \cdot 10^{10}$

Energiile de activare deduse din constantele de viteză inițiale, presupunînd un mecanism de ordinul întîi, au valori cuprinse între 70 și

[1]) S. W. Benson, op. cit., p. 354.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

77 kcal·mol^{-1}. Deşi energiile de activare au valori mari, constantele de viteză calculate pentru mecanismul simplu sînt superioare celor observate. Cauza poate fi valoarea anormal de mare a factorului de frecvenţă al reacţiei monomoleculare de descompunere a etanului care compensează influenţa energiei de activare ridicată.

Gazele străine ca H_2, He, A, CO_2, N_2, CH_4, adăugate reactantului, măresc viteza de descompunere a etanului. Hidrogenul pare a exercita influenţa maximă. Această comportare pledează pentru natura monomoleculară a reacţiei de iniţiere: $C_2H_6 + M \rightarrow 2\ CH_3 + M$.

Adaosurile de NO inhibă reacţia de descompunere a etanului. Inhibiţia atinge valori maxime pentru 2 — 10 % oxid azotic. Efectul inhibitoriu este minim la temperaturi şi presiuni ridicate. În plus, el este maxim în stadiul iniţial al reacţiei. După descompunerea a cîtorva procente de etan reacţia inhibată urmează mersul normal. Aceste rezultate au fost interpretate ca dovadă a inhibării reacţiei în lanţ şi pentru continuarea reacţiei reziduale prin descompunerea monomoleculară: $C_2H_6 \rightarrow$ $\rightarrow C_2H_4 + H_2$. Inhibiţia este explicată prin ruperea lanţului fie în urma reacţiei $CH_3 + NO \rightarrow$ produşi, care intră în competiţie cu reacţia $CH_3 +$ $+ C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$, fie datorată reacţiei $C_2H_5 + NO \rightarrow$ produşi. Cum produşii posibili ai acestor reacţii CH_3NO şi C_2H_5NO sînt nestabili la temperaturile de reacţie, NO nu dispare apreciabil din reacţie, ceea ce pare incompatibil cu o inhibiţie maximă a începutului reacţiei. Dacă se are în vedere şi faptul izbitor că inhibiţia nu schimbă natura produşilor de reacţie, interpretarea fenomenului de inhibiţie lasă mult de dorit.

În reacţia de piroliză a etanului sînt posibile cu mult mai multe trepte intermediare, cu formare de radicali şi molecule, în afară de cele 12 reacţii enumerate în prima schemă de mai înainte. Astfel, dintre reacţiile de iniţiere, o oarecare importanţă poate fi atribuită următoarelor procese:

$$C_2H_6 \xrightarrow{13} C_2H_5 + H$$

$$C_2H_6 + C_2H_4 \xrightarrow{14} 2\ C_2H_5$$

$$CH_4 + C_2H_4 \xrightarrow{15} CH_3 + C_2H_5$$

$$H_2 + C_2H_4 \xrightarrow{16} H + C_2H_5$$

Aplicînd metoda utilizată în cazul reacţiei $H_2 + Br$, urmează să se compare viteza acestor reacţii cu a reacţiei 1: $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$. Pe această cale se poate arăta că toate aceste reacţii au viteze foarte mici comparativ cu reacţia de iniţiere: $C_2H_6 \rightarrow 2\ CH_3$.

Ca reacţii de propagare mai pot fi luate în considerare următoarele:

$$H + CH_4 \xrightarrow{17} H_2 + CH_3$$

$$H + C_2H_4 \xrightarrow{18} H_2 + C_2H_3$$

$$CH_3 + H_2 \xrightarrow{19} CH_4 + H$$

$$CH_3 + C_2H_4 \xrightarrow{20} CH_4 + C_2H_3$$

$$\xrightarrow{21} C_3H_7$$

BCU IAŞI CENTRAL LIBRARY

Pentru aprecierea ponderii acestor reacții urmează să se compare reacțiile 17, 18 cu reacția competitivă 7, iar 19, 20, 21 cu reacția 3. Din datele disponibile rezultă că k_7 este cu mult mai mare decît k_{17} și k_{18} și cel puțin la început, cînd $[C_2H_5] \gg [CH_4]$ sau $[C_2H_4]$, importantă este numai reacția 7. Ulterior însă, odată cu creșterea concentrației $[CH_4]$ și $[C_2H_4]$, ar fi de luat în considerare și reacțiile 17, 18. Reacțiile 19, 20 și 21 par a intra în competiție cu reacția 3. Reacțiile 20 și 21 nu ajung la oarecare importanță decît după ce concentrația $[C_2H_4]$ devine comparabilă cu $[C_2H_6]$ iar reacția 19 odată cu creșterea raportului $\frac{[H_2]}{[C_2H_6]}$.

În sfîrșit, ruperea lanțului mai poate fi atribuită reacțiilor:

$$H + CH_3 \xrightarrow{22} CH_4$$

$$H + H \xrightarrow{23} H_2$$

$$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{24} C_2H_6$$

Aplicînd principiul staționarității și utilizînd datele din tabloul XII—5, se poate arăta[1]) că la presiunea de o atmosferă, C_2H_5 este radicalul dominant în reacțiile de rupere a lanțului. Dar cînd presiunea se apropie de 0,01 atmosfere, intermediarii H, CH_3 și C_2H_5 ajung la ponderi de același ordin de mărime.

Din această sumară analiză a pirolizei etanului reiese mai întîi complexitatea mecanismului reacției de piroliză care, riguros, poate fi desfășurat pe nu mai puțin de 24 de trepte. În starea actuală a cineticii chimice, o analiză amănunțită a unui asemenea mecanism este greu sau imposibil de efectuat. Metoda lui Rice-Herzfeld este un ghid prețios prin care, scurtînd schema desfășurării reacției, se oferă posibilitatea unei abordări practice și esențiale a pirolizei hidrocarburilor.

Piroliza *aldehidei acetice* reprezintă al doilea exemplu de aplicare a mecanismului Rice-Herzfeld, de care ne vom ocupa. La temperaturi apropiate de 500°C, CO și CH_4 sînt principalii produși de piroliză a acetaldehidei, însoțiți de mici cantități de H_2 și C_2H_6. Reacția totală poate fi reprezentată deci prin schema:

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$
$$\rightarrow 1/2(C_2H_6 + H_2) + CO$$

Piroliza are loc după următoarea ecuație cinetică empirică:

$$-\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = \frac{k[CH_3CHO]^2}{[CH_3CHO]_0}, \qquad \text{(XII, 4—15)}$$

în care $[CH_3CHO]_0$ este concentrația inițială a acetaldehidei.

[1]) S. W. Benson, op. cit., p. 358 și următoare în care este pe larg prezentată completarea mecanismului de piroliză a etanului prin introducerea reacțiilor 13—24.

Dată fiind simplitatea produșilor de reacție, se poate atribui pirolizei următorul mecanism simplu Rice-Herzfeld :

inițierea : $CH_3CHO \xrightarrow{1} CH_3 + CHO$

propagarea : $\begin{cases} CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{2} CH_4 + CH_3CO \\ CH_3CO + M \xrightarrow{3} CH_3 + CO + M \end{cases}$

propagare secundară : $\begin{cases} CHO + M \xrightarrow{4} CO + H + M \\ H + CH_3CHO \xrightarrow{5} H_2 + CH_3CO \end{cases}$

terminarea : $2CH_3 \xrightarrow{6} C_2H_6$

Se produc 4 radicali în sistem — CH_3, CHO, CH_3CO și H — dintre care doi — CH_3 și H — reacționează cu acetaldehida. Aplicînd principiul staționarității, se obțin concentrațiile staționare ale radicalilor :

$$[CHO] = \frac{k_1[CH_3CHO]}{k_4}, \quad [H] = \frac{k_1}{k_5}, \quad \frac{[CH_3CO]}{[CH_3]} = \frac{k_2}{k_3}[CH_3CHO] + \frac{k_1}{k_2}\frac{[CH_3CHO]}{[CH_3]}, \quad [CH_3] = \frac{k_1[CH_3CHO]^{1/2}}{k_6} \cdot \quad \text{(XII, 4—16)}$$

Viteza de reacție a acetaldehidei devine :

$$-\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = 2k_1[CH_3CHO] + k_2\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}. \quad \text{(XII, 4—17)}$$

Primul termen reprezintă viteza de inițiere, iar al doilea contribuția lanțului. Cînd lanțurile sînt lungi, se poate neglija primul termen, pentru a obține expresia :

$$-\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2}[CH_3 - CHO]^{3/2}, \quad \text{(XII, 4—18)}$$

care nu concordă prea bine cu ecuația empirică (XII, 4—15).

Energia de activare, determinată pe baza ordinului de reacție egal cu 3/2, este 46 kcal · mol^{-1}. Energia de activare E_2 a fost măsurată și găsită egală cu 7,5 kcal · mol^{-1}. Variația de entalpie pentru reacția 1 este 82,4 kcal · mol^{-1} care corespunde la o variație de energie egală cu $82{,}4 - RT \sim 81{,}4$ kcal · mol^{-1}, la 800°K. Presupunînd că energia de activare a reacției opuse este nulă, această variație de energie devine egală cu E_6. Potrivit ecuației (XII, 4—18) energia de activare a reacției totale este $E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_6)$. Cum $E_6 \sim 0$, se obține o energie de activare egală cu 48,2 kcal · mol^{-1}, în bun acord cu valoarea experimentală.

Mecanismul adoptat mai sus nu poate explica descreşterea vitezei de reacţie a acetaldehidei cauzată de prezenţa gazelor inerte. Descreşterea vitezei de reacţie implică intensificarea reacţiei terminale care nu poate fi un proces de ordinul al doilea ci mai degrabă de ordinul al treilea sau de ordin cuprins între 2 şi 3.

Totodată s-a putut arăta că producţia minoră de hidrogen este de ordinul al doilea în raport cu acetaldehida. Viteza de producere a hidrogenului trebuie să fie egală cu viteza reacţiei de iniţiere care este deci de ordinul al doilea şi nu de ordinul întîi.

La fel, viteza de producere a etanului este de asemenea de ordinul al doilea în raport cu acetaldehida.

Mecanismul propus de Rice şi Herzfeld ar urma să fie modificat în două direcţii: reacţia de iniţiere să devină de ordinul al doilea iar reacţia terminală, de ordinul al treilea. Eusuf şi Laidler[1]) au sugerat ca proces de iniţiere reacţia:

$$CH_3CHO + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + CH_3CHOH$$

urmată de procesul:

$$CH_3CHOH \rightarrow CH_3CHO + H$$

Ideea că la piroliza acetaldehidei, combinarea radicalilor CH_3 este de ordinul întîi, spre deosebire de piroliza etanului în care reacţia $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$ este de ordinul întîi, nu este însă clară.

Influenţa oxidului azotic NO asupra pirolizei acetaldehidei diferă de influenţa acestuia asupra descompunerii etanului. La presiuni ridicate de acetaldehidă, oxidul azotic accelerează reacţia de piroliză la oricare presiune a acestuia. La concentraţii reduse ale acetaldehidei, piroliza este inhibată la adaosuri mici de oxid azotic şi este accelerată la adaosuri mari. Eusuf şi Laidler[2]) explică această comportare admiţînd un mecanism prin care extragerea unui atom de hidrogen constituie procesul de iniţiere:

$$CH_3CHO + NO \rightarrow CH_3CO + HNO$$

şi reacţia:

$$CH_3 + H_2C = NOH \rightarrow C_2H_6 + NO$$

ca proces terminal.

5. REACŢII ÎN LANŢ RAMIFICAT

Reacţia dintre hidrogen şi oxigen este un exemplu de reacţie în lanţ ramificat. Graţie numeroaselor cercetări efectuate asupra reacţiei de ardere a hidrogenului şi simplităţii sistemului H_2—O_2, cinetica acestei reacţii este mai amănunţit cunoscută decît a oricărei reacţii în lanţ ramificat.

---

[1]) M. Eusuf, K. J., Laidler, *Canad. J. Chem.*, **42**, 1851 (1964); K. J. Laidler, op. cit., p. 420.

[2]) M. Eusuf, K. J. Laidler, *Canad.J.Chem.*, **42**, 1861 (1964); K. J. Laidler, op. cit., p. 410.

Mecanismul reacției dintre H_2 și O_2 constă din următoarele reacții elementare[1]):

0	$H_2 + O_2 \xrightarrow{k_0} 2\,OH$, $\Delta H =$	$-18{,}6$ kcal·mol^{-1}	Inițierea lanțului
I	$OH + H_2 \xrightarrow{k_1} H_2O + H$	$+14{,}7$ „ „	Propagarea lanțului
II	$H + O_2 \xrightarrow{k_2} OH + O$	$-16{,}7$ „ „	Ramificarea lanțului
III	$O + H_2 \xrightarrow{k_3} OH + H$	$-1{,}9$ „ „	
IV	$O + H_2O \xrightarrow{k_4} 2\,OH$	$-16{,}6$ „ „	
V	$H \xrightarrow{k_5}$		Terminarea lanțului la perete
VI	$O \xrightarrow{k_6}$		
VII	$OH \xrightarrow{k_7}$		
VIII	$H + O_2 + M \xrightarrow{k_8} HO_2 + M$	$+47$. „ „	Terminarea lanțului în fază gazoasă
IX	$HO_2 \xrightarrow{k_9}$	Distrugerea radicalului HO_2 la perete	
X	$HO_2 + H \xrightarrow{k_{10}} 2\,OH$		Propagarea lanțului prin radicalii HO_2
XI	$HO_2 + H_2 \xrightarrow{k_{11}} H_2O_2 + H$	-16 kcal·mol^{-1}	
XII	$HO_2 + H_2O \xrightarrow{k_{12}} H_2O_2 + OH$	$-30{,}7$ „ „	

Conform acestui mecanism, atomii H și O și radicalii OH și HO_2 reprezintă centrii activi. Ei au fost puși în evidență prin diferite tehnici experimentale: spectroscopie, spectroscopie de masă, rezonanță electronică de spin etc. Din cauza reactivității sale scăzute, ultimul dintre radicali are o importanță secundară pentru propagarea lanțului.

Reacția de inițiere 0 a fost sugerată de Semenov. Nu este însă exclusă nici inițierea prin reacția:

$$H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H \quad \Delta H = -56{,}3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Hinshelwood[2]) a propus un mecanism, caracterizat prin reacția de inițiere:

$$H_2 \rightarrow 2\,H \quad \Delta H = -109 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Din motive energetice, reacția de inițiere adoptată de Semenov este mai plauzibilă.

[1]) C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, op. cit. 2, capitolul 2, întocmit de V. N. Kondratiev, p. 118 și următoare.

[2]) C. N. Hinshelwood, E. A. Moelwyn-Hughes, *Proc.Roy.Soc. (London)*, A. 138, 311 (1932).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În reacțiile II și III, dintr-un centru activ iau naștere doi centri activi. Reacțiile de acest fel, în urma cărora crește numărul centrilor activi se numesc *reacții de ramificare a lanțului*. În figura XII—2 este schițat acest proces.

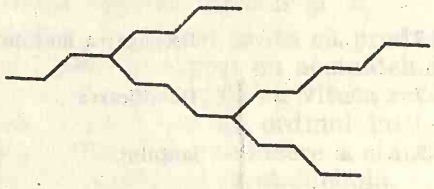


Fig. XII —2. — Reprezentarea unui lanț ramificat.

Se cunosc constantele de viteză ale reacțiilor elementare din mecanismul adoptat mai sus. Astfel constanta de viteză k_0 a reacției de inițiere este dată de expresia:

$$k_0 = 10^{9,4}\, e^{-\frac{39\,000}{RT}} \quad cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Pentru constanta de viteză k_1 a reacției I s-a propus, între altele, ecuația:

$$k_1 = 10^{10,8 \pm 0,7}\, e^{-\frac{5\,900 \pm 1\,000}{RT}} \quad cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Constantele de viteză k_2, k_3 ale reacțiilor de ramificare a lanțului

$$k_2 = 10^{14,34}\, e^{-\frac{16\,500}{RT}} \quad cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1},$$

$$k_3 = 10^{13,04}\, e^{-\frac{9\,400}{RT}} \quad cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

sînt constante sigure. La fel și constanta k_4,

$$k_4 = 10^{13,84}\, e^{-\frac{17\,750}{RT}} \quad cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Terminarea lanțului la perete prin adsorbția atomilor H, O și a radicalilor OH, HO_2 (reacțiile V, VI, VII și IX) poate avea loc în regim cinetic sau de difuzie, după condițiile în care decurge reacția. În primul caz, constanta de viteză a procesului de terminare este dată de relația:

$$k = \frac{\gamma c}{d},$$

în care c este viteza particulelor care se adsorb, iar d diametrul reactorului. Pentru H, probabilitatea de adsorbție γ poate fi reprezentată aproximativ prin expresia:

$$\gamma_H = 0,5\, e^{-\frac{5\,600}{RT}},$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar pentru oxigen, prin expresia :

$$\gamma_O = 0{,}2\, e^{-\frac{4600}{RT}}.$$

În regim de difuzie, constanta de viteză a reacției de terminare a lanțului este :

$$k = \frac{23{,}2\, D_A}{d^2},$$

unde D_A este coeficientul de difuzie al centrului activ din amestecul gazos, iar d este diametrul reactorului, presupus cilindric. Pentru H dintr-un amestec de $H_2 + O_2$, coeficientul de difuzie poate fi redat prin ecuația

$$D_A = 3{,}1 \cdot 10^{-4}\, T^{1,5} \quad cm^3 \cdot s^{-1}.$$

Constantele de viteză ale reacțiilor terminale pentru regim intermediar au fost evaluate de Nalbandian și Voevodski [1]).

Valoarea constantei de viteză k_8 a terminării lanțului în fază gazoasă, depinde de natura particulei M. Pentru $M = H_2$, Kondratiev [2]) a sugerat expresia aproximativă :

$$k_{8,H_2} = 2{,}2 \cdot 10^{20}\, T^{-1,5} \ cm^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}.$$

Pentru reacția X, Semenov admite $K_{10} \sim 10^{12,8}\ cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, la temperatura de 700°K.

După Voevodski, constanta de viteză a reacției XI, este dată de expresia aproximativă :

$$k_{11} = 10^{11,8}\, e^{-\frac{24000}{RT}} \quad cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1},$$

iar după Kondratiev [3]) :

$$k_{12} = 10^{13,25}\, e^{-\frac{3000}{RT}} \quad cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Cinetica reacției $H_2 + O_2$ depinde de presiune și temperatură. La presiuni și temperaturi coborîte, reacțiile X, XI și XII, precum și reacția IV, pot fi omise din mecanism iar reacțiile terminale privind atomii de oxigen și radicalii OH, HO_2 pot fi neglijate. În urma simplificării mecanismului de reacție, se obțin următoarele ecuații diferențiale pentru concen-

[1]) A. B. Nalbandian, V. V. Voevodski, „Mehkanism Okisleniia i Goreniia Vodoroda", Akad. Nauk SSSR, 1949.

[2]) V. N. Kondratiev, *Uspekhi Him.*, 34, 2081 (1965) ; op. cit., p. 122.

[3]) V. N. Kondratiev, op. cit., p. 123.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

trațiile [H], [O] și [OH];

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1[H_2][OH] - (k_2[O_2] + k_5 + k_8[M]\,[O_2])\,[H] + \\ + k_3[H_2]\,[O], \qquad \text{(XII, 5—1)}$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_2[O_2]\,[H] - k_3\,[H_2]\,[O], \qquad \text{(XII, 5—2)}$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2\,v_i - k_1[H_2]\,[OH] + k_2[O_2]\,[H] + k_3[H_2]\,[O]. \qquad \text{(XII, 5—3)}$$

în care v_i reprezintă viteza reacției de inițiere. În condiții staționare, din (XII, 5—2) rezultă:

$$k_3[H_2]\,[O] = k_2[O_2]\,[H].$$

În urma acestui rezultat, din (XII, 5—3) și (XII, 5—1) se obțin relațiile:

$$2\,v_i - k_1[H_2]\,[OH] + 2\,k_2[O_2]\,[H] = 0,$$

$$k_1[H_2]\,[OH] - (k_5 + k_8[M]\,[O_2])\,[H] = 0.$$

Ținînd seamă de aceste relații se obțin expresiile concentrațiilor staționare:

$$[H]_{st.} = -\frac{2\,v_i}{\varphi}, \qquad \text{(XII, 5—4)}$$

$$[O]_{st.} = -\frac{k_2[O_2]}{k_3[H_2]} \cdot \frac{2\,v_i}{\varphi}, \qquad \text{(XII, 5—5)}$$

$$[OH]_{st.} = -\frac{k_5 + k_8[M]\,[O_2]}{k_1[H_2]}\,\frac{2\,v_i}{\varphi}, \qquad \text{(XII, 5—6)}$$

în care:

$$\varphi = 2\,k_2[O_2] - k_5 - k_8[M]\,[O_2]. \qquad \text{(XII, 5—7)}$$

Din expresiile precedente rezultă că starea staționară este posibilă numai dacă $\varphi < 0$, adică:

$$2\,k_2[O_2] < k_5 + k_8[M]\,[O_2]. \qquad \text{(XII, 5—8)}$$

Viteza reacției totale este viteza de formare a apei în urma reacției I:

$$v = k_1[H_2][OH] = -\frac{2\,v_i(k_5 + k_8[M]\,[O_2])}{2\,k_2[O_2] - k_5 - k_8[M][O_2]}. \qquad \text{(XII, 5—9)}$$

BCUIAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Așa cum rezultă din această relație, condiția $\varphi < 0$ are un efect de atenuare, pe cînd $\varphi > 0$, un efect de autoaccelerare. Cînd este îndeplinită condiția $\varphi = 0$, viteza de reacție devine infinită și reacția se termină cu *explozie*. Astfel, egalitatea :

$$\varphi = 2k_2[O_2] - k_5 - k_8[M]\,[O_2] = 0 \qquad \text{(XII, 5—10)}$$

reprezintă condiția pentru trecerea de la o reacție de atenuare la o reacție nestaționară, la o explozie. Punînd $[O_2] = f[M]$ și $p = RT[M]$, unde f este o mărime care depinde de compoziția amestecului, iar p presiunea, ecuația (XII, 5—10) devine, pentru un regim cinetic de rupere a lanțului :

$$p^2 - 2\frac{k_2}{k_8} RT\,p + \frac{k_5}{k_8 f}(RT)^2 = 0$$

sau :

$$p^2 - 2ap + b^2 = 0, \qquad \text{(XII, 5—11)}$$

unde

$$a = \frac{k_2}{k_8} RT,\quad b^2 = \frac{k_5}{k_8 f}(RT)^2. \qquad \text{(XII, 5—11')}$$

Rezolvînd ecuația (XII, 5—11) se obțin limitele inferioară p_1 și superioară p_2 de explozie :

$$p_1 = a - \sqrt{a^2 - b^2}, \quad p_2 = a + \sqrt{a^2 - b^2}. \qquad \text{(XII, 5—12)}$$

Schematic comportarea amestecului gazos este redată în figura XII—3, care reprezintă variația limitelor de explozie cu temperatura. La temperaturi de peste 600°C, se produce explozie la oricare presiune a amestecului ;

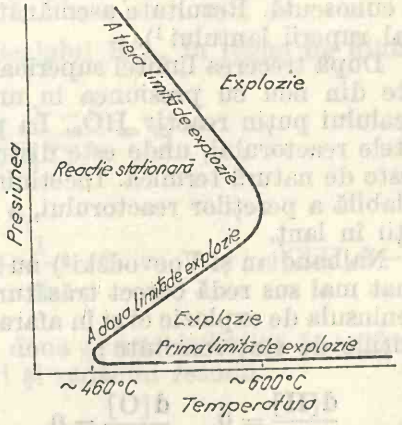


Fig. XII—3. — Variația limitelor de explozie cu temperatura.

sub 400°C, la nici o presiune nu poate avea loc explozia. Regiunea cuprinsă între limitele inferioară și superioară de explozie este numită *peninsulă de explozie*.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Suma presiunilor p_1 şi p_2 fiind:

$$p_1 + p_2 = 2a, \qquad \text{(XII, 5—13)}$$

presiunea p_M care corespunde *capului* peninsulei de explozie devine:

$$p_M = p_1 = p_2 = a. \qquad \text{(XII, 5—14)}$$

Cînd temperatura creşte dincolo de temperatura capului, p_2 ia valori cu mult mai mari decît M, ceea ce dovedeşte că b^2 este mic comparativ cu a^2. În acest caz, p_1 şi p_2 pot fi aproximate prin relaţiile:

$$p_1 = a - \sqrt{a^2 - b^2} = a - a\sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} = a - a\left(1 - \frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2}\right) = \frac{b^2}{2a}, \qquad \text{(XII, 5—15)}$$

$$p_2 = a + \sqrt{a^2 - b^2} = a + a\sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \sim a +$$

$$+ a\left(1 - \frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2}\right) = 2a - \frac{b^2}{2a} \sim 2a.$$

Din (XII, 5—11′) şi (XII, 5—15) rezultă:

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{a}{RT} = \frac{p_1 + p_2}{2RT}, \quad \frac{k_5}{k_3} = \frac{f b^2}{(RT)^2} = \frac{f}{(RT)^2} p_1 p_2. \qquad \text{(XII, 5—16)}$$

Graţie acestor relaţii pot fi obţinute constantele de viteză k_2, k_5, k_3 din valorile experimentale ale presiunilor p_1, p_2 dacă una dintre constante este cunoscută. Rezultate asemănătoare se obţin pentru regimul de difuzie al ruperii lanţului [1]).

După trecerea limitei superioare de explozie, viteza de reacţie poate creşte din nou cu presiunea în urma reacţiilor de propagare datorate radicalului puţin reactiv HO_2. La presiuni mici predomină difuzia sa la peretele reactorului, unde este distrus. Obişnuit, a treia limită de explozie este de natură termică. Încetinind însă artificial reacţia prin tratarea prealabilă a pereţilor reactorului, a treia limită poate afecta natura unei reacţii în lanţ.

Nalbandian şi Voevodski [2]) au arătat că mecanismul de reacţie consemnat mai sus redă corect trăsăturile reacţiei dintre H_2 şi O_2 nu numai în peninsula de explozie ci şi în afara sa. În acest scop urmează să se aplice condiţiile de staţionaritate:

$$\frac{d[H]}{dt} = 0, \quad \frac{d[O]}{dt} = 0, \quad \frac{d[OH]}{dt} = 0, \quad \frac{d[HO_2]}{dt} = 0$$

[1]) V. N. Kondratiev, op.cit., p. 126—127.
[2]) A. B. Nalbandian, V. V. Voevodski, op.cit.

și să se includă și reacțiile XI, XII din mecanism. Presupunînd că dispariția la peretele reactorului a atomilor H, O și a radicalilor OH poate fi neglijată la presiuni ridicate, din relațiile de mai sus se obține următoarea expresie pentru viteza staționară de reacție:

$$v = \frac{d[H_2O] + d[H_2O_2]}{dt} = 2v_i \frac{\frac{3}{2} + \frac{k_{11}}{k_9}[H_2]}{\left(1 - \frac{2k_2}{k_8[M]}\right)\left(1 + \frac{k_{11}}{k_9}[H_2]\right)} \qquad \text{(XII, 5—17)}$$

Din această expresie rezultă că reacția se menține staționară atît timp cît numitorul fracției este mai mare decît zero, adică este satisfăcută inegalitatea:

$$\frac{2k_2}{k_8[M]}\left(1 + \frac{k_{11}}{k_9}[H_2]\right) < 1. \qquad \text{(XII, 5—18)}$$

Cînd presiunea crește, valoarea expresiei din stînga inegalității crește de asemenea și la o anumită presiune poate lua valoarea unitate: în acest moment se produce explozia. Condiția pentru explozia datorată reacției în lanț este deci:

$$\frac{2k_2}{k_8[M]}\left(1 + \frac{k_{11}}{k_9}[H_2]\right) = 1. \qquad \text{(XII, 5—19)}$$

Această expresie poate fi scrisă sub forma[1]):

$$\frac{2k_2}{k_8 p} RT\left(1 + \frac{k_{11}}{k_9^0}\frac{1-f}{(RT)^2}p^2\right) = 1, \qquad \text{(XII, 5—20)}$$

k_9^0 fiind constanta de distrugere a radicalului HO_2, în regim de difuzie. Punînd:

$$\frac{k_2}{k_8} RT = a, \quad \frac{k_{11}}{k_9^0}\frac{1-f}{(RT)^2} = c,$$

ecuația precedentă ia forma:

$$p^2 - \frac{1}{2ac}p + \frac{1}{c} = 0. \qquad \text{(XII, 5—21)}$$

Rădăcinile ecuației reprezintă acum a doua și a treia limită de explozie, p_2 și p_3. Din relațiile dintre coeficienți și rădăcini rezultă:

$$p_2 + p_3 = \frac{1}{2ac}, \quad p_2 p_3 = \frac{1}{c}.$$

[1]) V. N. KONDRATIEV, op. cit., p. 128.

Dacă $p_3 \gg p_2$, atunci:

$$p_3 = \frac{1}{2ac} = \frac{k_8 k_9^0 RT}{2k_2 k_{11}(1-f)}, \quad p_2 = 2a = \frac{2k_2}{k_8} RT. \quad \text{(XII, 5—22)}$$

Pentru p_2 se regăsește valoarea din (XII, 5—15).

Reacțiile în lanț ramificat se caracterizează printr-o perioadă de inducție. Dacă se determină vitezele de reacție din variațiile de presiune, însemnînd cu Δp_{min} schimbarea minimă de presiune, măsurabilă la timpul $t = \tau_i$, se poate demonstra[1]) valabilitatea relației:

$$\tau_i = \frac{1}{\varphi} \ln \frac{\Delta p_{min}}{A}, \quad \text{(XII, 5—23)}$$

unde A este o constantă. Pentru $p = p_1$ și $p = p_2$, perioada de inducție este infinită și pentru $p_1 < p < p_2$, ea are valori finite. În figura XII—4 este reprezentată perioada de inducție în funcție de presiune. Curba are două ramuri care tind la infinit pentru $p = p_1$ și $p = p_2$ și prezintă un minim la o presiune cuprinsă între p_1 și p_2.

Impuritățile afectează mersul reacțiilor în lanț ramificat, modificînd limitele de explozie. Impuritățile denumite *inerte* nu reacționează cu amestecul reactant; impuritățile *active* intră însă în reacție cu amestecul

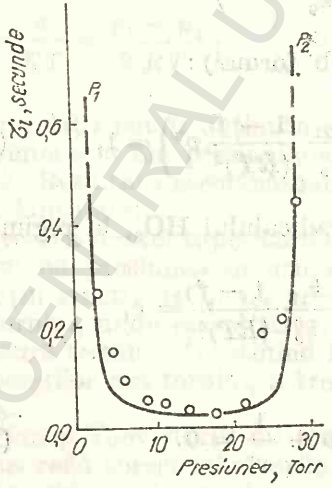


Fig. XII—4.—Perioada de inducție în funcție de presiune.

Impuritățile inerte afectează atît limita inferioară cît și limita superioară de explozie. Influența lor asupra limitei inferioare provine din împiedicarea difuziei centrilor activi spre peretele reactorului. Prin aceasta valoarea limitei inferioare descrește: zona de explozie *se extinde*. Astfel, la diluarea amestecului de H_2 și O_2 cu oxigen, limita inferioară de explozie scade sensibil în reactoarele de cuarț.

[1]) V. N. Kondratiev, op. cit., p. 129—136.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Impuritățile inerte influențează direct constantele de viteză ale reacțiilor terminale din faza gazoasă și prin aceasta, limita superioară de explozie p_2. Astfel, constanta k_8 a reacției VIII devine, în prezența unei impurități :

$$k_8 = \frac{k_{8,H_2} p_{H_2} + k_{8,O_2} p_{O_2} + k_{8,X} p_X}{p}, \qquad \text{(XII, 5—24)}$$

unde k_{8,H_2}, k_{8,O_2}, k_{8X} sînt constantele individuale de viteză, cînd M = H_2, O_2, X iar p_{H_2}, p_{O_2}, p_X, presiunile parțiale ($p_{H_2} + p_{O_2} + p_X = p$).

Impuritățile chimic active pot accelera reacția, extinzînd zona de explozie sau o inhibă, îngustînd-o. Descărcările electrice, iluminarea amestecului reactant, adaosurile de atomi de H, O, exercită un efect de accelerare. Extinderea zonei de explozie pare a se datora reacției :

$$HO_2 + H \rightarrow 2OH$$

Substanțele care produc radicali mai puțin activi îngustează zona de explozie. Așa sînt hidrocarburile care reacționează cu H :

$$\text{XIII} \qquad H + RH \xrightarrow{k_{13}} H_2 + R$$

pentru a forma radicali R. Dacă amestecul de H_2 și O_2 conține un mic adaos de hidrocarbură, ecuația (XII, 5—10) pentru limitele de explozie ia forma :

$$\varphi = 2k_2[O_2] - k_5 - k_8[M]\,[O_2] - k_{13}[RH] = 0. \qquad \text{(XII, 5—25)}$$

Neglijînd terminarea lanțului în faza gazoasă, din această ecuație se obține :

$$\frac{p_1 - p_1^0}{p_1^0} = \frac{k_{13}}{k_5}\,[RH], \qquad \text{(XII, 5—26)}$$

unde p_1^0 reprezintă presiunea limitei inferioare în absența impurității. Din această relație rezultă că deplasarea relativă a limitei inferioare de explozie este proporțională cu concentrația impurității. Pentru regimul de difuzie expresia este mai complicată.

Pentru limita superioară, neglijînd terminarea la perete a lanțului, se obține :

$$p_2(p_2^0 - p_2) = \frac{k_{13}}{k_8 f}\,(RT)^2[RH]. \qquad \text{(XII, 5—27)}$$

Adaosul de hidrocarburi coboară limita superioară de explozie.

Există impurități cu dublu efect. Spre exemplu, cantități mici de NO_2 adăugate amestecului de H_2 și O_2, extind zona de explozie. După o concentrație determinată însă, din creșterea în continuare a adaosurilor rezultă o îngustare a zonei. Fenomenul este concretizat în figura XII—5.

La adaosuri de NO_2 cuprinse între 0,08—0,24 % are loc o lărgire a zonei de explozie care se îngustează în prezența a 0,5—7,1 %[1]). Bioxidul de azot poate deci să accelereze sau să inhibe oxidarea hidrogenului.

Oxidarea hidrocarburilor în fază gazoasă formează de asemenea un sistem de reacții în lanț ramificat. Din punct de vedere tehnologic și economic, societatea modernă depinde de oxidarea hidrocarburilor mai mult decît de oricare altă reacție chimică. În oxidarea gazoasă a hidrocarburilor pot fi deosebite două regimuri : *oxidarea înceată*, care are loc la tempera-

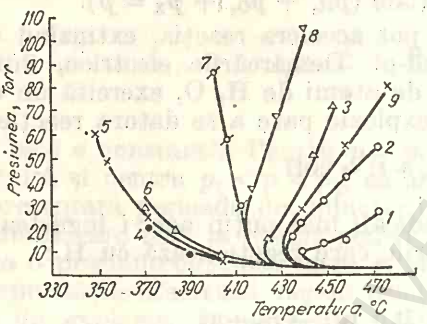


Fig. XII—5. — Influența adaosurilor de NO_2 asupra zonei de explozie.

turi cuprinse între 20 și 500°C și *combustia*, la *temperaturi ridicate*, însoțită de *flăcări calde*. La temperaturi și presiuni determinate, oxidarea hidrocarburilor, cu excepția metanului, este însoțită de așa-numitele *flăcări reci*. Prin oxidarea parțială se obțin produși importanți din punct de vedere economic : alcooli, aldehide, cetone, peroxizi, heterociclii cu oxigen... Apoi, conversia prin combustie în energie chimică constituie un domeniu mereu în creștere, o importanță deosebită revenind turboreactoarelor și mașinilor cu ardere internă.

Pe cît de mare este utilitatea acestor reacții pe atît de mare este complexitatea lor chimică și mulțimea fenomenelor asociate cu comportarea lor cinetică. Dată fiind importanța oxidării selective a hidrocarburilor pentru producerea chimicalelor utile și a volumului lor în funcționarea mașinilor cu combustie internă, cinetica oxidării hidrocarburilor formează obiectul unui mare număr de cercetări, cele mai multe efectuate la temperaturi cuprinse între 200—600°C.

O orientare asupra regimului cinetic al reacțiilor de oxidare a hidrocarburilor, pentru o combinație tenperatură-presiune, este facilitată de figura XII—6, care se referă la un amestec de propan și hidrogen.

În figură sînt date limitele de presiune și temperatură critică pentru flăcările reci (temperaturi coborîte și reacții lente) și combustia din al doilea stadiu de oxidare (temperaturi ridicate) care caracterizează oxidarea hidrocarburilor superioare[2]). În regiunea limitată de curba *ABC* și

---

[1]) A. B. Nalbandian, *Zhur.Fiz.Khim.*, **20**, 1283 (1946).

[2]) B. Lewis, G. von Elbe, „Combustion, Flames and Explosions of Gases", New York, London, 1961, p. 130.

curba de aprindere din dreapta, apar flăcările reci. Prin această regiune, de-a lungul liniei izobare *DE* sînt de observat următoarele fenomene:

— La 275—285°C, după o perioadă de inducție, se dezvoltă o slabă luminozitate care rămîne pînă la terminarea reacției.

— La 290°C, luminozitatea este urmată de o flacără rece, pal-albastră, care începe din centrul vasului și se întinde spre exterior, dînd naștere la un ușor puls de presiune. Luminozitatea persistă cîteva secunde după flacără.

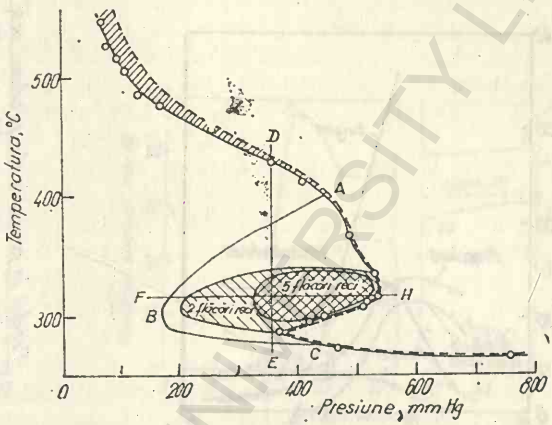


Fig. XII — 6. — Flăcări reci și a 2-a zonă de aprindere la reacția $C_3H_8 + O_2$

— La 330—340°C, luminozitatea inițială este urmată de patru, cinci, flăcări reci separate, la intervale de cîteva secunde. Fiecare flacără traversează întregul vas înainte de a se stinge.

— La 340°C se formează numai flăcări reci.

— La 345—385°C, se observă numai o singură flacără rece. Intensitatea flăcărilor calde crește cînd numărul lor scade și sînt urmate în toate cazurile de o strălucire uniformă care durează cîteva secunde. Între 350—385°C, flăcările reci singuratice își micșorează intensitatea, în timp ce luminozitatea crește pînă ce distingerea flăcărilor devine imposibilă.

— La 380—425°C, luminozitatea intensă se dezvoltă imediat după umplerea vasului. La 425°C, aceasta este urmată de o flacără albastră strălucitoare pentru ca la temperatură ceva mai ridicată să se transforme în flacăra galbenă caracteristică arderii. Zona haşurată, adiacentă la curba de aprindere definește regiunea în care se formează flăcările albastre.

Fenomenele observate de-a lungul izotermei *FH* de la 315°C, sînt asemănătoare celor descrise mai înainte. Numărul flăcărilor reci crește de la una, la 180 mm Hg la patru sau cinci între 321 și 520 mm Hg și apoi scade. La 530 mm Hg are loc aprinderea amestecului.

În figura XII—7 este dată evoluția reacției cu timpul, la 460 mm Hg și 274°C, o temperatură sub regiunea flăcării reci. Aldehidele superioare reprezintă probabil aldehidă acetică. Cantitatea sa maximă se atinge înaintea aldehidei formice, ceea ce ar indica că aceasta din urmă se formează prin degradarea oxidativă a primei. Randamentul în propilenă parcurge o curbă asemănătoare cu a aldehidelor superioare. Deoarece

creşterea concentraţiei peroxizilor coincide cu concentraţia aldehidei formice, pare că peroxizii sînt în mare parte produşi prin oxidarea formaldehidei.

În figura XII—8 este reprezentat mersul reacţiei la 300 mm Hg şi 400°C, reacţie care decurge deasupra peninsulei flăcării reci. Ea este mult mai rapidă comparativ cu cea din figura XII—7 şi are un mers cu totul

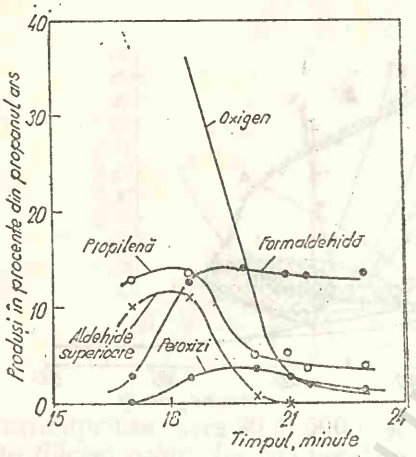


Fig. XII—7. — Produşi de reacţie ai amestecului $C_3H_8 + O_2$ la 274°C şi 460 mm Hg.

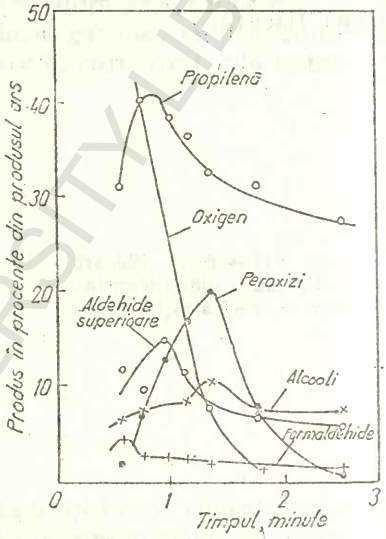


Fig. XII—8. — Produşi de reacţie ai amestecului $C_3H_8 + O_2$ la 400°C şi 300 mm Hg.

diferit. Randamentul maxim în propilenă este foarte mare. O parte considerabilă din oxigen consumîndu-se odată cu scăderea randamentului în propilenă, denotă oxidarea acesteia şi s-ar putea ca randamentul mare în peroxizi să se atribuie oxidării acesteia mai degrabă decît reacţiei propanului. Printre alcooli se află metanol, etanol şi mici cantităţi de propanol. Prezenţa acestuia reflectă atacul capetelor moleculei de propan. Etanolul provine probabil din ruperea unei legături C—C.

Condiţiile din figura XII—9, care redă produşii de reacţie la 400 mm Hg şi 294°C, corespund interiorului regiunii flăcării reci. Propilena şi aldehidele superioare apar cu randamente mult mai mari decît formaldehida. Apariţia flăcărilor reci este indicată prin ariile haşurate, la 8,8 şi 9,4 minute după pornirea reacţiei. Importantă este schimbarea periodică a concentraţiilor care însoţeşte flăcările reci. Astfel, concentraţiile propilenei şi aldehidelor superioare descresc în perioada flăcărilor reci pe cînd viteza consumului de oxigen creşte. O descreştere corespunzătoare suferă concentraţia formaldehidei, cu care concentraţia peroxizilor este în contrast de fază. Aceasta creşte repede, apoi descreşte cînd concentraţia formaldehidei revine.

Rezultate asemănătoare au fost obţinute la studiul flăcărilor reci care rezultă la oxidarea butanului şi a altor parafine, a olefinelor, naftalinei...

Pentru completarea trăsăturilor generale ale oxidării hidrocarburilor să considerăm sistemul pentan-oxigen studiat de Neumann și Aivazov[1]). Pentru o presiune de 300 mm Hg și temperatura de 318°C, rezultatele sînt date în figura XII—10. Curba *ABCD* reprezintă presiunea, iar celelalte curbe randamentul diferiților compuși; CO este exprimat în volume la sută de amestec gazos; ceilalți compuși, în procente din pentanul consumat. Apariția flăcării reci este caracterizată prin creșterea și scăderea bruscă a presiunii. Ea poate fi suprimată coborînd presiunea sub o anumită presiune critică, menținînd celelalte condiții. Deasupra unei presiuni critice ridicate, reacția care urmează după flacăra rece, se termină prin explozie. În tabloul alăturat este redat mersul unei experiențe.

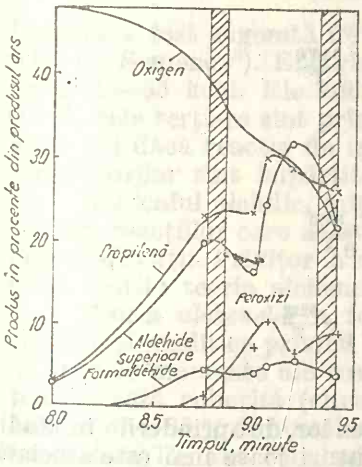


Fig. XII—9. — Produși de reacție ai amestecului $C_3H_8 + O_2$ la 294°C și 400 mm Hg.

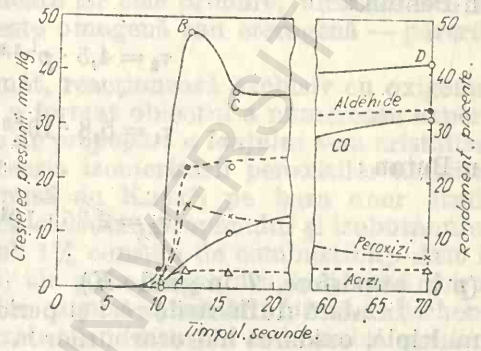


Fig. XII—10. — Creșterea presiunii și randamentului produșilor reacției C_5H_{12} la 318°C și 300 mm Hg.

TABLOUL XII—1

Creșterea presiunii în decursul reacției dintre pentan și oxigen

$1\ C_5H_{12} + 4\ O_2$; 340 mm Hg, 318°C.

Secunde	0	8	8,2	8,4	8,6	8,8	9,0	9,2	9,21
p, mm Hg	0	0	2	35	48	52	54	57	explozie

Aceste rezultate caracterizează fenomenul de aprindere în două stadii, cu două perioade de inducție separate τ_1, τ_2. Perioada de inducție τ_1, de la începutul reacției pînă la apariția flăcării reci durează 8,2 secunde; perioada de inducție τ_2, de la apariția flăcării reci pînă la producerea explo-

[1]) M. Neumann, B. Aivazov, *Natu re*, 135, 655 (1935); *Acta Physicochim. URSS*, 4, 575 (1936); 6, 279 (1937).

ziei este de 1,01 secunde. Le vom denumi regimuri τ_1 şi τ_2. Redăm ecuaţiile empirice care revin celor două regimuri, pentru cîteva hidrocarburi:

$$\tau_1 = 8{,}1 \cdot 10^{-12} \cdot p^{-0{,}66}\, e^{\frac{15100}{T}}$$

n-Heptan:

$$\tau_2 = 0{,}5 \cdot p^{-1{,}82}\, e^{-\frac{1400}{T}}$$

$$\tau_1 = 2{,}7 \cdot 10^{-9} \cdot p^{-0{,}69}\, e^{\frac{11600}{T}}$$

n-Pentan:

$$\tau_2 = 4{,}5 \cdot p^{-1{,}54}\, e^{-\frac{3030}{T}}$$

$$\tau_1 = 5{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot p^{-1{,}35}\, e^{\frac{8330}{T}}$$

n-Butan:

$$\tau_2 = 2{,}35 \cdot 10^{4} \cdot p^{-2{,}96}\, e^{-\frac{5222}{T}}$$

(p în atmosfere, T în grade K).

În afară de flăcările reci şi periodicitatea lor, de aprinderile în stadii multiple, oxidarea hidrocarburilor la temperaturi joase mai este asociată cu fenomenul de *coeficient negativ de temperatură*. Astfel, la oxidarea propanului, începînd de la circa 350°C, viteza de reacţie scade cu temperatura într-un domeniu de aproape 50°C. Fenomenul este concretizat în figura XII—11, în care viteza maximă de oxidare a propanului este reprezentată în funcţie de temperatură[1]).

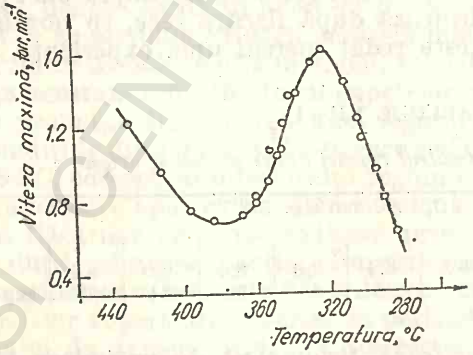


Fig. XII—11. — Variaţia vitezei maxime de oxidare a propanului cu temperatura. Presiunea iniţială a propanului 60 torr, a oxigenului 120 tor.

Mecanismul reacţiei de oxidare a hidrocarburilor, la care urmează să trecem acum, trebuie să explice fenomenele asociate cu această reacţie, schiţate mai sus. Se deosebesc în general două mecanisme care corespund

[1]) M. Seakins, C. N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc*, A, 276, 324 (1963).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

celor două regimuri de oxidări: un mecanism pentru temperatură joasă și unul pentru temperaturi ridicate [1]).

În *mecanismul* care are loc la *temperatură coborîtă*, reacția de *inițiere* constă din extragerea unui atom de hidrogen de la molecula hidrocarburii saturate, rezultînd un radical alchilic și un radical hidroperoxidic

$$C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} + HO_2. \quad (1)$$

Reacția a fost sugerată de Cullis și Hinshelwood [2]) și fundamentată teoretic de Semenov [3]). Energia de activare a unor astfel de reacții este de circa 40—55 kcal. Ele sînt reacții încete și selective: dintre legăturile C—H, cele terțiare sînt primele atacate iar cele primare, ultimele. Nu se poate ști dacă reacția de inițiere este omogenă sau eterogenă — părerile cercetătorilor sînt împărțite.

Radicalul alchilic, inițial format, reacționează exclusiv cu oxigenul. Natura reacțiilor care ar avea loc, a format obiectul a numeroase experiențe și discuții. Privitor la reacțiile de *propagare a lanțului* s-au cristalizat două teorii: teoria alchenelor și teoria izomerizării peroxizilor alchilici.

Teoria *alchenelor* a fost propusă de Knox [4]) pe baza unor studii cinetice și analitice privind oxidarea etanului, propanului și izobutanului, în primele momente ale reacției (sub 1% consum de combustibil). Atît la temperatură coborîtă (circa 300°C) cît și la temperatură ridicată (circa 450°C), 75—80 % din combustibilul consumat apare sub formă de alchenă conjugată. De aici concluzia că oxidarea primară a radicalului alchilic, la ambele temperaturi, trebuie să aibă loc după ecuația:

$$C_nH_{2n+1} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n} + H\,O_2. \quad (2)$$

Urmează în continuare secvențe de reacții:

$$HO_2\cdot + AB \rightarrow HOOAB. \quad (3)$$

$$HOOAB\cdot + O_2 \rightarrow HOOABOO\cdot \quad (4)$$

$$HOOABOO\cdot + HO_2 \rightarrow HOOABOOH + O_2 \quad (5)$$

$$HOOABOOH \rightarrow HO + A{=}O + B{=}O + OH \quad (6)$$

în care AB este alchena. Lanțul poate fi acum completat prin reacția:

$$C_nH_{2n+2} + \cdot OH \rightarrow \cdot C_nH_{2n+1} + H_2O \quad (7)$$

Din considerente cinetice, a fost eclusă reacția

$$C_nH_{2n+2} + HO_2\cdot \rightarrow \cdot C_nH_{2n+1} + H_2O_2 \quad (7')$$

care ar fi putut completa lanțul imediat după reacția (2).

---

[1]) C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, op. cit., vol. 17, „Gas-Phase Combustion", 1977, p. 249—367, capitol întocmit de R. T. Pollard.

[2]) C. F. Cullis, C. N. Hinshelwood, *Disc. Faraday Soc.*, 2, 117 (1947).

[3]) N. N. Semenov, „Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity", 2, London, 1958, p. 128.

[4]) J. H. Knox, *Combust. Flame*, 9, 297 (1965).

Concentrația radicalilor .OH scăzînd cu temperatura, deoarece viteza reacției (7) crește, se amplifică concentrația radicalilor HO_2, mai puțin reactivi, proveniți din reacțiile (1) și (2). Prin aceasta din urmă reacție, alchenele exercită o inhibare a reacției de oxidare ceea ce explică existența coeficientului negativ de temperatură al vitezei reacției.

Dacă teoria formării de alchene a fost dezvoltată pentru momentele inițiale ale oxidării unor hidrocarburi inferioare, *teoria izomerizării radicalilor alchilperoxidici* a fost inspirată din studiile oxidării alcanilor cu un număr mai mare de atomi de carbon, imediat înainte sau la apariția flăcărilor reci. După această teorie, propagarea lanțului poate fi rezumată la următoarele reacții:

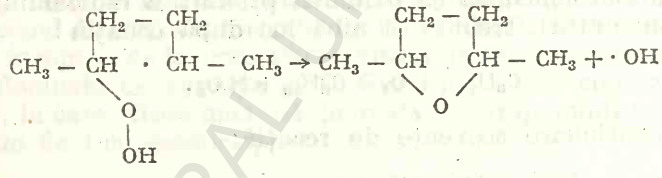
$$C_nH_{2n+1} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OO. \tag{8}$$

$$C_nH_{2n+1}OO\cdot \rightarrow \cdot C_nH_{2n}OOH \tag{9}$$

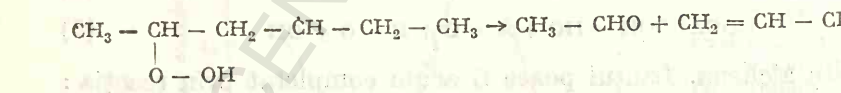
$$C_nH_{2n}OOH \rightarrow P + \cdot OH \tag{10}$$

$$C_nH_{2n+2} + \cdot OH \rightarrow \cdot C_nH_{2n+1} + H_2O \tag{7}$$

P reprezintă produșii stabili de reacție (alcooli, derivați carbonilici, eteri, heterocicli cu oxigen), cu rearanjări ale scheletului de carbon[1]) față de alchene și de combustibil. Spre exemplu:



Un alt exemplu care merită să fie reținut este reprezentat prin formarea de aldehidă în urma descompunerii β-alchilhidroperoxidului, cu scindarea legăturii C—C în poziția β:



Oxidarea la temperatură coborîtă a hidrocarburilor și a compușilor organici în general implică *ramificarea degenerată* (întîrziată) a lanțului de reacții, fenomen[2]) de care urmează să ne ocupăm acum. Deoarece fenomenul este strîns asociat cu producerea flăcărilor reci, să reluăm în figura XII—12 diagrama de aprindere a unui amestec de 3-etilpentan și oxigen. De observat că regiunea de la temperaturi joase, în care se produc flăcările reci, prezintă o structură fină adică există mai multe maxime și minime în valoarea inițială a presiunii, necesare pentru arderea în două stadii,

---

[1]) C. H. Bamford, C. F. Tipper, op. cit., vol. 17, p. 269—292, unde este dată și o listă de heterocicli produși.

[2]) N. N. Semenov, „Chemical Kinetics and Chain Reactions", Oxford, 1935.

cînd temperatura inițială crește. Iau astfel naștere mai mulți „lobi" care în ordinea creșterii temperaturii sînt însemnați prin literele L_0, L_1, L_2, L_3. Din amestecul de 3-etilpentan și oxigen lipsește lobul L_3.

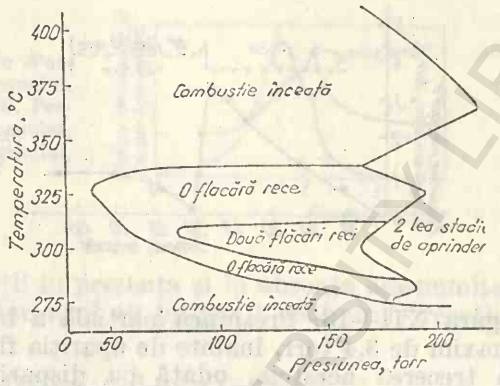


Fig. XII—12. — Diagrama de aprindere presiune-temperatură a amestecului 3-etilpentan + oxigen în raport molar 1 : 2.

Hidroperoxizii sînt intermediari deosebit de reactivi care fac posibilă ramificarea degenerată în oxidarea lentă a hidrocarburilor. Din structura fină a diagramei de aprindere a unei serii de hidrocarburi (metan, propan, butan, n-pentan și neopentan), în absența și prezența de aditivi și din variația perioadei de inducție, Antonik și Lucquin au putut explica proveniența lobilor amintiți. Astfel, mecanismul L_0 are loc la cele mai coborîte temperaturi la care se produc flăcări reci. În aceste condiții, hidroperoxidul se descompune dînd doi monoradicali:

$$C_nH_{2n+1}OOH \rightarrow C_nH_{2n}O\cdot + \cdot OH \qquad (11)$$

capabili să inițieze noi lanțuri.

Flăcările reci care se propagă în lobul L_1 implică reacții cu aldehidele AH care apar printre produșii procesului (10):

$$C_nH_{2n+1}OO\cdot + AH \rightarrow C_nH_{2n+1}OOH + A\cdot \qquad (12)$$

Oxidarea metanului, la temperaturi joase, prezintă exemplul unui atare mecanism:

$$CH_3COO\cdot + HCHO \rightarrow CH_3COOH + \cdot HCO$$

Mecanismul L_2 este datorat, probabil unei peroxidări secundare a aldehidelor:

$$AH + O_2 \rightarrow A\cdot + HO_2\cdot \qquad (13)$$

Mecanismul L_3 este asemănător, cu deosebirea că AH este aldehida formică.

Cea mai convingătoare dovadă despre rolul hotărîtor al hidroperoxizilor alchilici în oxidarea din decursul flăcărilor reci a fost adusă de Burgess și Langhlin[1]). A fost măsurată, în acest scop, variația cu timpul a

[1]) A. R. Burgess, R. G. W. Langhlin, *Chem. Commun.* (1967); C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, op. cit., vol. 17, p. 297.

concentrației peroxizilor organici (calculată ca $C_nH_{2n+1}OOH$) din produșii amestecului reactant de n-heptan + oxigen la 242°C, înainte și după propagarea flăcării reci. Rezultatele măsurătorilor sînt reprezentate

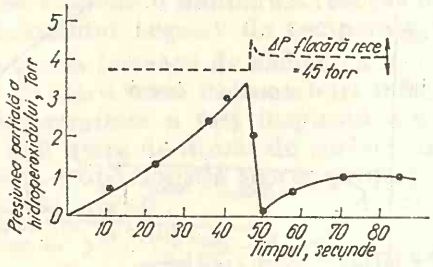


Fig. XII—13. — Variația randamentului hidroperoxidului de heptil, la formarea flăcării reci, la oxidarea n-C_7H_{12}. Temp. inițială, 242°C. Presiunea inițială a n-heptanului și oxigenului, 50 torr.

în figura XII—13. Presiunea parțială a hidroperoxizilor crește pînă la un maxim de 3,4 torr, înainte de apariția flăcării reci și apoi scade brusc după trecerea acesteia, odată cu dispariția hidroperoxizilor. Recent, Pollard și colaboratorii[1]) au determinat concentrațiile hidroperoxidului

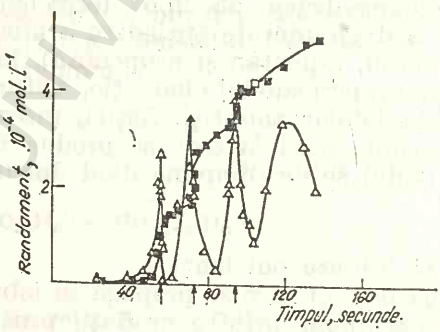


Fig. XII—14. — Variația randamentului de peroxid în oxidarea cu flacără rece a izobutanului. Temp. inițială, 310°C. Raportul izobutan/oxigen, 1/2 ·Δ, t-butil-peroxid × 10; ■, apă oxigenată.

de t-butil în decursul oxidării izobutanului la temperatura de 310°C. Concentrația hidroperoxidului crește înainte de apariția flăcării reci, pentru a fi consumată în întregime în decursul trecerii acesteia (fig. XII—14).

Terminarea lanțului poate avea loc eterogen sau omogen. La presiune scăzută purtătorii de lanț și agenții de ramificare pot difuza la peretele reactorului, unde sînt anihilați prin captare sau conversie în produși inactivi. Reacțiile de terminare eterogenă pot fi controlate fie de difuzie, fie de eficiența peretelui de a distruge speciile chimice implicate.

La presiuni și concentrații mai ridicate ale radicalilor, cum sînt cele ce există în timpul propagării flăcării reci, predomină terminarea omogenă prin reacții de proporționare a radicalilor cu viață relativ lungă, ca $C_nH_{2n+1}OO\cdot$ și HO_2.

În stadiile finale ale reacției de oxidare și în condiții inițiale favorabile are loc o bruscă accelerare temporară a reacției. Fenomenul, denumit

[1]) A. J. Brown, N. Burt, G. A. Luckett, R. T. Pollard, „Symposium on the Mechanism of Hydrocarbon Reactions", Siofok, Hungary.

„pic d'arrêt" a fost observat pentru prima dată de Lucquin[1]) la oxidarea n-pentanului, iar ulterior și la alte hidrocarburi (fig. XII—15). Din studii ale variației produșilor formați în amestecuri de hidrocarburi și

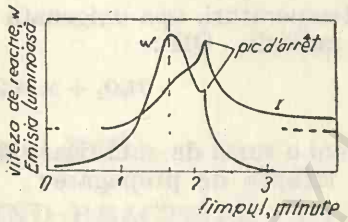


Fig. XII—15. — Pic d'arrêt, la oxidarea propanului. Temp. inițială, 430°C. Presiunea inițială a propanului, 90 torr, a oxigenului, 120 torr.

oxigen de diferite compoziții în prezența și în absența așa-numitelor „pic d'arrêt", Lucquin și colaboratorii au propus următoarele reacții de terminare a lanțurilor :

$$\cdot C_nH_{2n+1} + \cdot C_nH_{2n+1} \rightarrow C_{2n}H_{4n+2} \qquad (14)$$

$$C_nH_{2n+1}OO\cdot + C_nH_{2n+1}OO\cdot \rightarrow 2\,C_nH_{2n+1}O\cdot + O_2 \qquad (15)$$

$$C_nH_{2n+1} + C_nH_{2n+1}OO \rightarrow C_nH_{2n+1}OO\,C_nH_{2n+1} \qquad (16)$$

$$C_nH_{2n+1}OO\,C_nH_{2n+1} \rightarrow 2\,C_nH_{2n+1}O \qquad (17)$$

Sînt reacții de recombinare a radicalilor și de disproporționare. La concentrații mai mari de oxigen, mai poate fi luată în considerare reacția :

$$RCHO_2\cdot + RCHO_2\cdot \rightarrow RC=O + RCHOH + O_2$$

importantă pentru terminarea reacției radicalilor alchilperoxidici primari și secundari.

Emisia de lumină este cauzată de formaldehida excitată, considerată că se formează în reacțiile foarte exoterme de terminare, cum sînt :

$$CH_2O\cdot + CH_3O\cdot \rightarrow CH_2O + CH_3OH \qquad (18)$$

$$CH_3O\cdot + \cdot OH \rightarrow CH_2O + H_2O \qquad (19)$$

$$CH_3O\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow CH_2O + CH_4 \qquad (20)$$

La temperaturi mai joase, dialchilperoxidul este mai stabil și nu mai intră în reacția (17). Reacția (16) devine atunci reacție terminală.

În oxidarea *la temperaturi ridicate*, de peste 400—450°C, devine importantă reacția (2) :

$$\cdot C_nH_{2n+1} + O_2 \rightleftarrows C_nH_{2n} + HO_2\cdot \qquad (2)$$

[1]) M. Lucquin, *J.Chm.Phys.*, 55, 827 (1958).

BCU / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Ciclul primar este atunci completat de reacţia (7′):

$$C_nH_{2n+2} + HO_2\cdot \rightleftarrows \cdot C_nH_{2n+1} + H_2O_2 \qquad (7')$$

La aceste temperaturi, apa oxigenată astfel formată se descompune omogen dînd radicali .OH:

$$H_2O_2 + M \rightarrow 2\cdot OH + M \qquad (21)$$

putînd deveni o sursă de ramificare degenerată a lanţului. Aceasta duce la o nouă treaptă de propagare:

$$C_nH_{2n+2} + \cdot OH \rightarrow \cdot C_nH_{2n+1} + H_2O \qquad (7)$$

Totodată, la temperaturi cuprinse între 450—650°C piroliza hidrocarburilor devine competitivă cu oxidarea radicalilor alchilici.

Studiind un amestec de etan şi oxigen Sampson[1]) a obţinut la temperaturi cuprinse între 600—632°C un mare randament (circa 71 %) de etilenă şi un randament redus (circa 6,7 %) de apă oxigenată. De aici a conchis că ciclul format din reacţiile (2) şi (7′) are o pondere importantă numai în primele stadii ale oxidării, după care este repede înlocuit prin ciclul:

$$\cdot C_nH_{2n+1} + O_2 \rightarrow C_nH_{2n} + HO_2\cdot \qquad (2)$$

$$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (22)$$

$$H_2O_2 + M \rightarrow 2\cdot OH + M \qquad (21)$$

Piroliza radicalilor $C_2H_5\cdot$ este redusă; ia însă proporţii la radicalii alchilici superiori ca n-propil, izo- şi t-butil. Se crede, de asemenea, că reacţiile radical-radical joacă un rol la formarea unor produşi în cantităţi reduse:

$$\cdot C_2H_5 + HO_2\cdot \rightarrow C_2H_5OOH \rightarrow C_2H_5O\cdot + \cdot OH$$

Menţionăm că au fost elaborate metode pentru evaluarea parametrilor cinetici ai reacţiilor parţiale de mai sus[2]).

De observat, în sfîrşit, că studii comparative al oxidării n-butanului şi 2-metilpentanului atît la o conversie de 1 % cît şi în domeniul flăcării reci au arătat că natura produşilor primari depinde mai degrabă de combustibil decît de stadiul reacţiei. Pare deci că treptele predominante din propagarea lanţului variază cu ponderea moleculară şi structura combustibilului.

---

[1]) R. J. Sampson, *J.Chem.Soc.*, 1963, 5095.

[2]) C. H. Bamford, C.F.H. Tipper, op. cit., 17, p. 313—320.

Secțiunea a II-a

CINETICA REACȚIILOR CHIMICE ÎN SOLUȚIE

Capitolul XIII

GENERALITĂȚI PRIVIND REACȚIILE CHIMICE ÎN SOLUȚIE

Starea lichidă şi legat de aceasta soluţiile, ocupă un loc important în „Teoria cinetică a stărilor de agregare" alături de starea gaz şi solid, tratate pe larg în volumul II, 1[1]). Această teorie se referă în special la fenomenele de echilibru ale stărilor de agregare.

În contrast cu aceasta „Cinetica chimică" şi deci şi cinetica reacţiilor ce decurg în fază lichidă, se ocupă cu mecanismul şi viteza cu care este atinsă sau perturbată starea de echilibru în soluţie, datorită unei reacţii chimice. Deşi la prima vedere cele două domenii par distincte, în realitate există o adevărată întrepătrundere între ele. Tocmai aceasta face posibilă înţelegerea fenomenelor la desfăşurarea unei reacţii chimice în soluţie, cînd trebuie luate în considerare natura solventului, forţele de interacţie între moleculele acestuia, între moleculele solventului şi ale reactanţilor dizolvaţi, şi în sfîrşit între aceştia din urmă mai ales la soluţiile concentrate. Dar, deoarece teoria stării lichide este mult mai puţin dezvoltată decît cea a stării gazoase aceasta se resimte şi la nivelul interpretărilor teoretice din cinetica chimică în fază lichidă.

Una din problemele ei principale o constituie tratarea cantitativă a efectului mediului de reacţie asupra vitezei şi mecanismului procesului studiat. Posibilitatea de a preciza calea pe care va evolua procesul considerat este de o mare importanţă teoretică şi practică. Dar în etapa actuală această problemă complexă nu are încă o soluţie dat fiind că pînă în prezent nu există o teorie unică universală asupra stării lichide.

Reacţiile în fază lichidă decurg, în general, în mai multe etape incluzînd evident cîteva procese elementare. Este foarte dificil de a putea obţine o imagine exactă a complexităţii reacţiei numai din obişnuitele indicaţii de cinetică formală. Uneori, rezultate obţinute la urmărirea cineticii totale a reacţiei — spre ex. valori coborîte ale energiei de activare (5—8 kcal/mol) şi factori preexponenţiali mici ($10^2 - 10^5\ M^{-1} \cdot s^{-1}$) sugerează că valoarea constantei de viteză experimentală trebuie să reprezinte produsul dintre constanta de echilibru a formării speciei intermediare şi constanta de viteză a procesului în care aceasta este implicată. În cele mai bune cazuri se pot face aprecieri asupra etapelor elementare, în speţă asupra unor preechilibre rapide, dacă se apelează la tehnicile proprii reacţiilor rapide.

[1]) Vol. II, 1 (1979).

A stabili efectul de solvent asupra cineticii unor reacții complexe înseamnă de fapt a stabili influența lui asupra diferitelor etape elementare ale reacției. Dar însuși conceptul de etapă elementară în faza lichidă nu este același cu cel de la reacțiile din faza gaz. Aceasta datorită faptului că interacția între două particule are loc totdeauna în prezența unui număr foarte mare de molecule de solvent care modifică de cele mai multe ori comportarea din faza gaz.

Pentru a stabili rolul solventului asupra vitezei de reacție se procedează în două moduri:

— se studiază reacția respectivă atît în soluție cît și în faza gazoasă, atunci cînd este posibil,

— se studiază reacția numai în soluție dar într-o varietate mare de solvenți, pentru a stabili rolul acestuia, mai ales cînd nu este posibil a studia reacția în fază gazoasă.

Pentru a interpreta comportarea găsită experimental în astfel de studii se face apel la ambele teorii din cinetica reacțiilor chimice: a ciocnirilor și a complexului activat, tratate pe larg în secțiunea I.

1. COMPARAȚIE ÎNTRE REACȚIILE ÎN FAZĂ GAZOASĂ ȘI FAZĂ LICHIDĂ

Există reacții chimice, nu prea numeroase, care pot avea loc și în soluție și în fază de gaz.

Unele dintre acestea par a nu fi afectate de prezența solventului. Dealtfel, în foarte multe cazuri, stoechiometria nici nu include solventul, de aceea concentrația lui nu apare în expresia vitezei încît el reprezintă numai mediul fizic pentru desfășurarea ei. În aceste condiții interacțiile lui cu moleculele dizolvite sînt de natură pur fizică ca de exemplu ciocnirile sau forțele Van der Waals. Tabloul XIII—1 conține date din literatură care ilustrează acest lucru.

TABLOUL XIII—1

Constanta de viteză la 25°C, coeficientul preexponențial și energia de activare a reacției de descompunere a N_2O_5

Solvent	$k \times 10^4$, s^{-1}	lg$A$, s^{-1}	E, kcal	k_s/k_g	Referințe
Fază gaz	3,38	13,6	24,7	—	[1]
Brom	4,27	13,3	24,0	1,26	[2]
Tetraclorură de carbon	4,09	13,8	25,5	1,21	[3]
	4,69	13,6	24,2	1,39	[2]
Cloroform	3,72	13,6	24,5	1,10	[3]
	5,54	13,7	24,6	1,64	[2]
Diclorură de etilen	4,79	13,6	24,4	1,42	[2]
Pentacloretan	4,30	14,0	25,0	1,27	[2]
Nitrometan	3,13	13,5	24,5	0,93	[2]
Acid azotic	0,147	14,8	28,3	0,39	[2]
Diclorură de propilen	0,510	14,6	27,0	0,15	[2]

[1] F. Daniels, E. H. Johnston, *J.Am.Chem.Soc.*, 43, 53 (1921).
[2] H. Eyring, F. Daniels, *J.Am.Chem.Soc.*, 52, 1473 (1930).
[3] R. H. Lueck, *J.Am.Chem.Soc.*, 44, 759 (1922).

BCU ȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

Se observă că valoarea constantei de viteză, a factorului de frecvență și a energiei de activare, indiferent de solventul utilizat (exceptînd ultimii doi), nu diferă sensibil de cele obținute în fază gazoasă. Pare evident deci că solventul nu interacționează puternic nici cu molecula reactantă nici cu complexul activat.

Un alt exemplu la fel de concludent este și reacția de descompunere a diiodurii de etilen [1]):

$$C_2H_4I_2 \rightarrow C_2H_4 + I_2 \qquad \text{(XIII, 1—1)}$$

Figura XIII—1 ilustrează acest lucru.

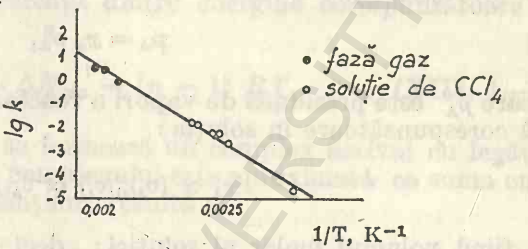


Fig. XIII—1. — Dependența lg k — $1/T$ pentru descompunerea de $C_2H_4I_2$.

În ambele cazuri punctele experimentale se așează pe aceeași dreaptă indicînd un mecanism comun de reacție. S-ar putea trage concluzia că pentru reacțiile monomoleculare nu este de așteptat o schimbare spectaculoasă a parametrilor cinetici la trecerea unei reacții din faza gazoasă în soluție dacă mecanismul de reacție rămîne același. Într-adevăr dacă ne referim din nou la tabloul XIII—1, valorile parametrilor cinetici sînt cam aceleași, indiferent dacă reacția are lor în fază gazoasă, în soluția unui solvent organic sau anorganic. Astfel, penultima coloană conținînd raportul constantelor de viteză k_s/k_g arată că valoarea ei în soluție nu ajunge să se dubleze față de cea din gaz. Coeficienții preexponențiali nu diferă nici măcar printr-un ordin de mărime, iar diferențele între energiile de activare nu ajung să depășească 1 000 cal, adică în limitele de erori experimentale.

Desigur rămîn de explicat valorile foarte mici ale constantelor de viteză cînd reacția are loc în acid azotic sau diclorură de propilen și, corespunzător, energiile lor de activare cu cîteva mii de calorii mai mari, ce sugerează interacția cu solventul (capitolul XVI).

Dacă ne referim la o soluție ce conține două specii reactante într-o concentrație nu mai mare de 10^{-2} M, moleculele dizolvate sînt caracterizate de o separație medie de 10—20 diametre moleculare. Această situație corespunde celei din starea gazoasă la presiunea normală ceea ce ar îndreptăți aplicarea ecuațiilor cinetice stabilite în Secțiunea I. Prezența solventului în mare exces față de reactanți, de aprox. 1 000 de ori, reduce tot de atîtea ori drumul liber mijlociu al acestora, devenind de același ordin de mărime cu diametrul molecular. De aici derivă o serie de consecințe indiferent că moleculele de solvent intră sau nu în constituția complexului activat.

[1]) Ya, Gerasimov, V. Dreving, E. Erenin, A. Kiselev, V. Lebedev, G. Panchenkov, A. Shlygin, „Physical Chemistry", traducere l. engleză, vol. 2, Moskow, 1974, p. 180.

Raportul k_s/k_g va avea desigur o valoare mai mare pentru reacțiile bimoleculare și mult mai crescută în cazul reacțiilor trimoleculare. Pentru evaluarea acestui raport Benson [1]) propune următorul procedeu. În cazul unei soluții ideale, raportul k_s/k_g este:

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{K_s^*}{K_g^*} = \frac{c_{(s)}^* \, c_{A(g)} \, c_{B(g)} \cdots}{c_{(g)}^* \, c_{A(s)} \, c_{B(s)} \cdots} \cdot \qquad \text{(XIII, 1—2)}$$

Concentrațiile se pot exprima funcție de presiunile de vapori cu ajutorul legii lui Raoult și anume:

$$p_A = x_A \, p_A^0, \qquad \text{(XIII, 1—3)}$$

în care p_A^0 este presiunea de vapori a reactantului pur, iar x_A fracția molară corespunzătoare în soluție:

$$x_A \simeq (c_{A(s)}/c_s) \simeq c_{A(s)} V_s, \qquad \text{(XIII, 1—4)}$$

V_s fiind volumul molar al soluției; deci ecuația (XIII, 1—3) se mai poate scrie:

$$p_A = c_{A(s)} V_s \, p_A^0. \qquad \text{(XIII, 1—5)}$$

Pe de altă parte pentru un gaz ideal:

$$p_A = c_{A(g)} RT. \qquad \text{(XIII, 1—6)}$$

Din ecuațiile (XIII, 1—5) și (XIII, 1—6) se obțin expresiile corespunzătoare concentrațiilor, necesare în relația (XIII, 1—2) așa încît:

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{\dfrac{p^*}{p_*^0 V_s} \dfrac{p_A}{RT} \dfrac{p_B}{RT} \cdots}{\dfrac{p^*}{RT} \dfrac{p_A}{V_s p_A^0} \dfrac{p_B}{V_s p_B^0} \cdots} = \frac{p_A^0 \, p_B^0 \cdots}{p_*^0} \left(\frac{V_s}{RT} \right)^{n-1}, \qquad \text{(XIII, 1—7)}$$

în care n este molecularitatea reacției.

Forma integrată a ecuației lui Clausius-Clapeyron conduce la următoarea expresie a presiunii de vapori pentru reactant:

$$p^0 = e^{\Delta S^0/RT} \, e^{-\Delta H^0/RT}, \qquad \text{(XIII, 1—8)}$$

în care ΔS^0 și ΔH^0 sînt entropia respectiv entalpia de vaporizare a reactantului considerat, avînd ca referință starea standard de o atmosferă.

---

[1]) S. W. Benson, „The Foundations of Chemical Kinetics", New York, 1960.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Efectuînd această substituție în ec. (XIII, 1—7) :

$$\frac{k_s}{k_g} = e^{\Delta S^0_A/R}\, e^{\Delta S^0_B/R}\, e^{-\Delta S^0_*/R}\, e^{\Delta H^0_{vap}/RT} \left(\frac{V_s}{RT}\right)^{n-1}, \quad \text{(XIII, 1—9)}$$

în care ΔH^0_{vap} este diferența dintre căldura de vaporizare a complexului activat și a reactanților :

$$\Delta H^0_{vap} = \Delta H^0_* - (\Delta H^0_A + \Delta H^0_B). \quad \text{(XIII, 1—10)}$$

Aceasta este corelată cu diferența dintre energiile corespunzătoare de vaporizare prin relația :

$$\Delta H^0_{vap} = \Delta E^0_{vap} - (n-1)\, RT. \quad \text{(XIII, 1—11)}$$

Cum pentru reacțiile în care se formează un complex activat cu legături slabe, energia de vaporizare a complexului este aproximată ca suma energilor de vaporizare ale reactanților, rezultă :

$$\Delta E^0_{vap} \simeq 0 \text{ și deci } \Delta H^0_{vap} \simeq -(n-1)\, RT. \quad \text{(XIII, 1—12)}$$

Din teoria volumului liber al lichidelor :

$$\Delta S^0 = R \ln \frac{V_g}{V_f} = R \ln \frac{RT}{V_f P}, \quad \text{(XIII, 1—13)}$$

în care $P = 1$ atm.
Efectuînd această substituție în ec. (XIII, 1—9) se obține :

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{V_s}{V_{f_A}} \frac{V_s}{V_{f_B}} \ldots \frac{V_{f*}}{V_s} e^{-(n-1)}. \quad \text{(XIII, 1—14)}$$

Cum pentru cele mai multe lichide, volumul liber V_f este aproximativ 1% din volumul molar, putem scrie :

$$\frac{k_s}{k_g} = 100^n \left(\frac{n}{100}\right) e^{-(n-1)} = \frac{n \cdot 10^{2(n-1)}}{e^{n-1}} \quad \text{(XIII, 1—15)}$$

Așadar, din această relație rezultă imediat că pentru reacțiile monomoleculare ($n = 1$) raportul k_s/k_g trebuie să fie egal cu unitatea, așa cum se vede din exemplele consemnate în tabloul XIII—1. Pentru reacțiile bimoleculare, raportul k_s/k_g este evident diferit de unu și anume 86, valoare care nu este riguroasă ținînd cont de aproximațiile făcute la deducerea relației (XIII, 1—12). Ea are însă meritul de a arăta că în soluție, constanta de viteză a reacțiilor trebuie să fie aproape cu două ordine

mai mare decît în gaze, în concordanță dealtfel cu ceea ce prevede teoria ciocnirilor (vezi capitolul următor). Cît despre reacțiile trimoleculare raportul k_s/k_g conduce la valoarea enormă de 4 050; nu o mai comentăm însă în mod special atîta vreme cît și existența acestui tip de reacții este discutabilă.

Un alt factor care trebuie luat în considerare cînd se compară cinetica unei reacții în faza gaz și soluție este distribuția Maxwell-Boltzmann a moleculelor dizolvate. Bunăoară în cazul reacțiilor monomoleculare (evident cînd nu intervine schimbare în mecanismul de reacție) aceasta se păstrează destul de constantă în trecerea de la o fază la alta, de aceea și caracteristicile cinetice rămîn practic aceleași.

La reacțiile bimoleculare nu numai că nu se observă vreo schimbare a distribuției Maxwell-Boltzmann în trecerea de la faza gazoasă la soluție, dar se constată că ea este chiar mai bine asigurată. Aceasta datorită faptului că deși numărul de ciocniri cu moleculele solventului cresc de circa 10^3 ori, cu tot de atîtea ori crește viteza de activare și dezactivare astfel că toate relațiile deduse în baza valabilității distribuției Maxwell-Boltzmann pot fi aplicate și la reacțiile în fază lichidă.

O caracteristică esențială a reacțiilor în soluție față de cele din faza gazoasă, rezultată din valoarea mică a drumului liber mijlociu, este contactul permanent dintre moleculele reactante și solvent.

Ca urmare, între ele se exercită interacții suficient de puternice pentru a putea stabiliza o sarcină pe molecula de reactant. Astfel se explică de ce în soluții unele reacții dintre molecule neutre, la temperaturi moderate, pot avea loc printr-un mecanism de heteroliză care implică apariția unor intermediari de tip ionic. În fază gazoasă reacțiilor le este caracteristic mecanismul de homoliză cu specii intermediare neutre întrucît producerea de ioni din molecule neutre necesită o energie de activare de cîteva sute de kcal/mol, ceea ce nu poate fi realizabilă în domeniul temperaturilor moderate.

2. COMPARAȚIE ÎNTRE PARAMETRII CINETICI AI REACȚIILOR CHIMICE ÎN DIVERȘI SOLVENȚI

Să vedem în ce măsură putem extinde rezultatele teoriei cinetice de la faza gaz la soluții. În lumina acestei teorii constanta de viteză la gaze este proporțională cu numărul de ciocniri dintre reactanți:

$$k_g = P Z_g e^{-E/RT} \qquad \text{(XIII, 2—1)}$$

sau încă

$$k_g = P \frac{N}{1\,000} \sigma_{AB}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} e^{-E/RT}, \qquad \text{(XIII, 2—2)}$$

k_g fiind exprimat în $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ($M^{-1} \cdot s^{-1}$).
Valoarea lui k găsită experimental la o reacție studiată în soluție, egalată cu ecuația (XIII, 2—2) permite calcularea diametrului efectiv de cioc-

nire. Dacă valoarea obţinută are sens fizic este o dovadă că această ecuaţie dedusă pentru gaze poate fi extinsă şi la soluţii. Astfel reacţia dintre etilatul de sodiu şi iodura de etil în alcool etilic [1]:

$$C_2H_5ONa + C_2H_5I \rightarrow (C_2H_5)_2O + NaI \qquad \text{(XIII, 2—3)}$$

a condus la următoarea expresie a constantei de viteză rezultată din date experimentale:

$$k = 1{,}5 \cdot 10^{11}\ e^{-20\,650/RT}, \qquad \text{(XIII, 2—4)}$$

care egalată cu numărul de ciocniri din ecuaţia (XIII, 2—2):

$$\frac{N}{1000}\,\sigma^2_{AB}\left[8 \times 3{,}14 \times 8{,}3 \cdot 10^7 \cdot 298\left(\frac{1}{68} + \frac{1}{156}\right)\right]^{1/2} = 1{,}5 \cdot 10^{11}$$

a permis calcularea lui σ_{AB}:

$$\sigma_{AB} = 4{,}68 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

o valoare rezonabilă, indicînd totodată şi un factor steric P apropiat de unitate.

Evident există şi reacţii la care se pot obţine valori pentru σ_{AB} fără sens fizic. Astfel sînt reacţiile lui Menshutkin dintre o halogenură de alchil şi o amină terţiară:

$$RX + N\begin{matrix} \diagup R_1 \\ -R_2 \\ \diagdown R_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R_1 \diagdown \\ R_2 - \\ R_3 \diagup \end{matrix} RNX \qquad \text{(XIII, 2—5)}$$

tabelate în XIII—2.

TABLOUL XIII—2

Date cinetice asupra unor reacţii Menshutkin [2,3])

Reacţia	Solventul	k $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	P
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br$	C_6H_5	$0{,}28\ e^{-11\,190/RT}$	$5{,}3 \cdot 10^{-10}$
	CH_3COCH_3	$8{,}5\ e^{-11\,710/RT}$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
$C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3I$	$C_6H_5NO_2$	$26\ e^{-13\,020/RT}$	$5{,}3 \cdot 10^{-8}$
	$C_2H_4Cl_4$	$21\ e^{-11\,680/RT}$	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$
	$C_6H_5CH_2OH$	$7 \cdot 10^3\ e^{-14400/RT}$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5(CH_3)_2N + C_2H_5I$	CH_3COCH_3	$27\ e^{-13\,680/RT}$	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$

[1]) Ya. Gerasimov, V. Dreving, E. Eremin, A. Kiselev, V. Lebedev, G. Panchenkov, S. Shlygin, „Physical Chemistry", vol. 2, traducere l. engleză, Moskow, 1974.

[2]) N. Menshutkin, *Z. Physik.Chem.*, **6**, 41 (1890).

[3]) H. G. Grimm, H. Ruf, H. Wolf, *Z. physik. Chem.*, **B 13**, 301 (1931).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La aceste reacții solventul afectează mult valoarea constantei de viteză și a factorului steric, influențînd însă puțin energia de activare. Bunăoară pentru reacția dintre trietilamină și bromură de etil în acetonă, se găsește experimental [1]:

$$k = 8{,}5 \cdot e^{-11\,710/RT}, \qquad \text{(XIII, 2—6)}$$

care conduce la un diametru efectiv de ciocnire:

$$\sigma_{AB} = \left(\frac{8{,}5 \cdot 10^3}{6{,}02 \cdot 10^{23} \sqrt{8 \times 3{,}14 \times 8{,}3 \cdot 10^7 \times 298 \times 1{,}91 \cdot 10^{-2})}} \right)^{1/2} =$$

$$= 3{,}6 \cdot 10^{-13} \text{ cm},$$

o valoare fără sens fizic. Dacă admitem ca valabil numărul de ciocniri Z_g de la gaze, trebuie neapărat să considerăm o valoare extrem de mică pentru factorul steric $P = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$. De aici rezultă și pentru factorul de frecvență A o valoare corespunzător mică, cu mult mai mică decît în gaze. Un factor steric atît de mic ridică desigur problema unei orientări speciale în timpul ciocnirii ca și a unei anumite distribuții de energie între gradele de libertate interne ale fiecărei molecule încît să corespundă unor configurații definite. În orice caz este greu de precizat influența specifică de solvent asupra valorii scăzute a factorului de frecvență, cu atît mai mult cu cît s-au găsit reacții ce decurg și în soluție și în fază gazoasă caracterizate de o valoare mică a lui A, în care caz ea nu mai poate fi atribuită prezenței solventului [2]. Astfel este reacția de dimerizare a ciclopentadienei. Conform semnificației lui A din teoria absolută a vitezelor de reacție:

$$A = \varkappa \frac{kT}{h} e^2 e^{\Delta \overset{*}{S}/R}. \qquad \text{(XIII, 2—7)}$$

Valoarea mică a factorului de frecvență poate fi dată pe seama scăderii entropiei la formarea dimerului din două molecule de reactant. În tabloul XIII—3 sînt prezentați parametrii de activare caracteristici acestei reacții. În lumina acestor rezultate factorul steric este de fapt un factor entropic.

La alte reacții schimbarea solventului aduce variații sensibile în viteză și energia de activare dar neînsemnate pentru factorul de frecvență caracterizat tot de valori scăzute, așa cum rezultă din tabloul XIII—4.

În orice caz din exemplele tabelate rezultă ca o primă remarcă valoarea scăzută a factorului preexponențial A la reacțiile în soluție, mult mai mică decît cea caracteristică pentru faza gazoasă (10^{10} — 10^{11} $M^{-1} \cdot s^{-1}$). North [3] atrage chiar atenția că ar fi greșit să se ia

[1] Ya. Gerasimov, V. Dreving, E. Eremin, A. Kiselev, V. Lebedev, G. Panchenkov, A. Shlygin, „Physical Chemistry", vol. 2, traducere l. engleză, Moskow, 1974.
[2] K. J. Laidler, „Chemical Kinetics", Int. Student Edition, London, 1965 p. 201.
[3] A. M. North, „Th Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids", London, 1964.

BCU CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

TABLOUL XIII—3

Parametrii caracteristici ai reacției de dimerizare a ciclopentadienei

Mediul	lg$A$	E, kcal
Fază gaz	6,1	16,7
Lichid pur	5,7	16,0
CCl_4	5,9	16,2
CS_2	5,7	17,7
C_6H_6	7,1	16,4

TABLOUL XIII—4

Reacția de benzoilare a m-nitroanilinei în diverși solvenți [1])

Solvent	E, kcal	lg$A$
Tetraclorură de carbon	13,6	5,5
Eter izopropilic	10,9	4,4
Benzen	10,3	4,2
Clorbenzen	11,4	4,8
Nitrobenzen	9,4	5,0
Benzonitril	10,1	6,4

drept criteriu de comportare „normală" valoarea factorului de frecvență de la gaze ținînd cont de condițiile speciale în care decurg ciocnirile în soluție. Dealtfel teoria ciocnirilor în fază lichidă prevede și pentru factorul exponențial o valoare mai mică; efectul este atribuit unui grad ridicat al mișcării de vibrație între două molecule care se întîlnesc (datorită structurii lichidului) făcîndu-le să dispună de o energie de ciocnire mai mare, ce crește șansa celor două molecule de a escalada bariera energiei de reacție. Pentru înțelegerea fenomenului intim ce are loc la întîlnirea a două specii reactante în soluție, și deci a cineticii acestor reacții, este absolut necesară o prezentare cît de succintă privind tipul de ciocniri în fază lichidă, prezentat în capitolul XIV.

[1]) N. J. T. Pickless, C. N. Hinshelwood, *J.Am.Soc.* 1353 (1936).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XIV

ROLUL CIOCNIRILOR ÎN CINETICA REACȚIILOR DIN SOLUȚIE

1. CIOCNIRILE ÎN FAZĂ LICHIDĂ

Deoarece prezența solventului în mare exces micșorează drumul liber mijlociu al moleculelor reactante pînă la dimensiunile diametrului molecular, în orice moment molecula considerată se găsește în interacție cu mai multe molecule înconjurătoare. În aceste condiții apare necesară definirea unui „diametru de ciocnire r_{AB}" astfel ales încît două molecule sînt considerate în stare de ciocnire cînd distanța dintre centrele lor este mai mică decît r_{AB}[1]).

În teoria ciocnirilor se alege pentru r_{AB} valoarea pentru care energia de interacție devine pozitivă în raport cu energia la distanță infinită, astfel că pentru distanțe mai mici decît r_{AB} rezultă forțe de interacție repulsivă de mică distanță, foarte puternice, cum se vede în figura XIV—1.

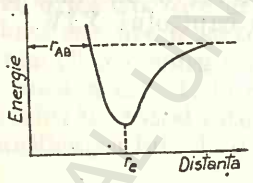


Fig. XIV—1. — Diametrul de ciocnire r_{AB} în soluție.

Numărul de ciocniri (pro mol și secundă într-un litru) va fi în acest caz ca cel considerat pentru sfere rigide, pentru care suma razelor lor este egală cu r_{AB}.

Deoarece volumul liber la lichide este mai mic decît volumul molecular, diametrul mediu de ciocnire va fi mai mic decît distanța dintre moleculele alăturate care nu sînt în ciocnire. În aceste condiții dacă ne referim la o moleculă care încearcă să treacă printre altele două, ea va fi împiedicată de forțele repulsive, rămînînd închisă ca într-o „cușcă" formată de moleculele vecine cele mai apropiate de solvent, a căror ordonare sferică este redată în figura XIV—2.

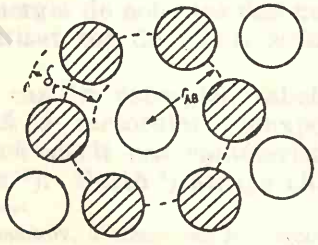


Fig. XIV—2. — Efectul de cușcă al solventului.

[1]) I. D. Clark, R. P. Wyne, în „Comprehensive Chemical Kinetics", Ed. C. H. Bamford, C. F. H. Tipper; vol. 2, Amsterdam—London—New York, 1969, p. 303.

Domeniul de ordonare al lichidului ca mediu cvasicristalin depinde de natura acestuia, de temperatură și densitate, dar în orice caz nu poate depăși cîteva diametre moleculare [1]).

Este evident că pentru ca molecula să poată scăpa din „cușcă" trebuie să escaladeze bariera de energie creată de forțele repulsive ale moleculelor vecine. De aceea pînă cînd reușește acest lucru, ea suferă mai multe ciocniri cu fiecare dintre moleculele vecine cele mai apropiate.

Rabinowitch și Wood [2]) au demonstrat experimental printr-un model mecanic, efectul de cușcă în lichide. Pe o tavă se găsea un număr oarecare de bile, tava fiind antrenată într-o mișcare de scuturare pentru a simula deplasarea la întîmplare a moleculelor. Se înregistrau electric ciocnirile uneia dintre bile, luate ca referință. S-a constatat că atunci cînd în tavă era un număr mare de bile, deci o densitate mare de molecule (așa cum este cazul în faza lichidă) înregistrarea arăta că ciocnirile decurg în seturi. Un set, pe care autorii l-au numit „întîlnire" pentru ciocnirile din soluție, este format din ciocniri repetate. Așadar la calcularea numărului de ciocniri în fază lichidă se va ține cont de existența a două tipuri de ciorcniri și anume:

1) ciocniri de tipul „prima întîlnire", ca rezultat al difuziei în cușcă, cînd se formează „perechea de întîlnire" numită de aceea și „pereche de difuzie". Numărul de „prime întîlniri" Z_i descrește desigur cu creșterea viscozității η a solventului, deci:

$$Z_i \sim 1/\eta; \qquad \text{(XIV, 1—1)}$$

2) ciocnirile din „cușcă" între particulele care formează „perechea de întîlnire". Din cauza parcursului liber mijlociu mic din cușcă, molecula luată ca referință va suferi ciocniri multe în timpul τ „durata unei întîlniri". Acest tip de ciocniri constituie setul înregistrat în experiența lui Rabinowitch și Wood și trebuie privit ca o serie de vibrații foarte rapide ale moleculelor din „perechea de întîlnire". De aceea τ poate fi definit ca timpul mediu de existență a unei structuri de echilibru în jurul particulei considerate. Așadar perechea de întîlnire se comportă ca un oscilator armonic care vibrează la o anumită frecvență $\nu = \frac{1}{\tau_0}$, τ_0 fiind perioada medie de oscilație a unei particule în jurul unei poziții de echilibru, caracterizată de o amplitudine determinată de mărimea volumului liber din cușcă.

După o perioadă τ, molecula de referință poate sări către o nouă poziție de echilibru ce se găsește la o distanță aproximativ egală cu aceea dintre două particule învecinate. Ea nu va putea părăsi cușca decît numai învingînd forțele de repulsie ale vecinelor cele mai apropiate, adică dacă sistemul (particulă + vecine) posedă un exces de energie E, cel puțin egal cu bariera de potențial.

---

[1]) L. Georgescu, I. Petrea, D. Borșan, „Fizica stării lichide", București, 1976.

[2]) E. Rabinowitch, W. C. Wood, *Trans.Faraday Soc.*, 32, 1381 (1936).

Conform relației lui Boltzmann, probabilitățile relative de a găsi centrul moleculei de referință în vîrful barierei sau în cușcă sînt date de relația

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\delta_2}{\delta_1} e^{-E/kT} . \qquad \text{(XIV, 1—2)}$$

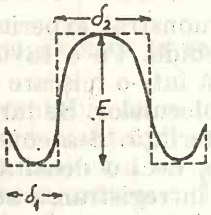


Fig. XIV—3. — Bariera de potențial a cuștii solventului; δ_1 și δ_2 lățimea cuștii, respectiv a barierei.

Ecuația lui Frenkel stabilește legătura între timpul de relaxare τ, durata unei întîlniri și perioada de vibrație τ_0 a particulei din cușcă, la temperatura T:

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT} . \qquad \text{(XIV, 1—3)}$$

În lumina teoriei lui Frenkel [1] vibrațiile neregulate ale moleculelor asigură mișcarea termică a particulelor din lichide, departe de punctul lor critic. În aceste condiții cînd $\tau_0 \ll \tau$, se deosebesc trei tipuri de structuri de lichide care trebuie luate în considerație atunci cînd are loc o reacție chimică în soluție:

— *structura instantanee* a vecinătății apropiate din jurul unei particule (de aceeași specie sau diferită), structură importantă pentru reacțiile foarte rapide ce decurg într-un timp caracteristic $t \ll \tau_0$;

— *structura stabilă medie* a particulelor apropiate ce înconjură o particulă (identică sau diferită) importantă pentru procesele rapide cu un timp caracteristic $\tau_0 \ll t \ll \tau$;

— *structura medie* a particulelor ce înconjură o particulă (identică sau diferită) cu un timp de viață $t \gg \tau$, importantă pentru procesele lente sau de echilibru.

Durata unei întîlniri τ se poate evalua aproximativ cu ajutorul ecuației lui Einstein-Smoluchowski:

$$\overline{\delta}^2 = 2 D \tau, \qquad \text{(XIV, 1—4)}$$

în care $\overline{\delta}$ este distanța medie pe care se deplasează o particulă cu coeficientul de difuzie D în timpul τ. Astfel, pentru o moleculă ca $(C_2H_5)_2O$ în cloroform cînd D la 15°C este $2{,}07 \cdot 10^{-5}$ cm$^2 \cdot$s^{-1}, timpul de difuzie al particulei pe o distanță $\overline{\delta} = 3 \cdot 10^{-8}$ cm este:

$$\tau = \frac{\overline{\delta}^2}{2D} = \frac{9 \cdot 10^{-16}}{4{,}14 \cdot 10^{-5}} \simeq 2{,}3 \cdot 10^{-11} \text{ s} . \qquad \text{(XIV, 1—5)}$$

[1] J. Frenkel, „Kinetic Theory of Liquids", traducere în l. engleză, Oxford, 1946.

Pentru alte specii de molecule în diverși solvenți valoarea lui τ se încadrează între limitele $10^{-8} - 10^{-11}$s. Cu ajutorul mărimii τ se poate imediat evalua numărul de ciocniri din cușcă, n_c al moleculei considerate. În acest scop se apreciază că durata unei singure ciocniri în fază lichidă nu poate diferi sensibil de cea din gaze, adică de $3 \cdot 10^{-13}$ s, așa încît pentru exemplul considerat :

$$n_c = \frac{\tau}{3 \cdot 10^{-13}} = \frac{2{,}3 \cdot 10^{-11}}{3 \cdot 10^{-13}} \simeq 10^2 \,. \qquad \text{(XIV, 1—6)}$$

Acest număr de ciocniri n_c evident trebuie să crească cu creșterea viscozității η a solventului deoarece este îngreunată separarea perechii din cușcă. Deci :

$$n_c \sim \eta. \qquad \text{(XIV, 1—7)}$$

Așadar, în fază lichidă numărul total de ciocniri Z_l în unitatea de timp este proporțional cu produsul celor două probabilități :

$$Z_l \sim Z_l n_c \qquad \text{(XIV, 1—8)}$$

și deci independent de viscozitate, ținînd cont de relațiile (XIV, 1—7) și (XIV, 1—1).

Dacă molecula considerată din cușcă și una din vecinele ei cele mai apropiate sînt moleculele reactante se formează „perechea de întîlnire" care diferențiază o reacție chimică din faza lichidă de una din faza gazoasă. Aceasta se datorește faptului că prin formarea perechii de întîlnire crește numărul total de ciocniri Z_l, mult peste acela din faza gazoasă pentru aceeași concentrație a reactanților. Cu toate acestea constanta de viteză a unei reacții bimoleculare în soluție nu este proporțională cu numărul total de ciocniri Z_l.

În lumina celor prezentate în paragraful precedent, în cazurile în care viteza de reacție este atît de mare încît reacția are loc la fiecare „primă întîlnire", valoarea constantei de viteză depinde numai de Z_l și este independentă de numărul de ciocniri n_c din cușcă; în această situație evident viteza reacției scade cu creșterea viscozității solventului. Cele mai multe reacții se produc atît de lent ($E = 10$—30 kcal/mol) încît nu sînt afectate de viscozitatea solventului. Acest lucru se poate arăta după cum urmează. Dintre numeroasele formule din literatura de specialitate[1-4]) folosite pentru calcularea frecvenței de vibrație a moleculelor în lichide, să ne referim la :

$$\nu = \frac{3}{2a}\left(\frac{kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad \text{(XIV, 1—9)}$$

---

[1]) A. M. North, „The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids", London, 1964.

[2]) E. H. Andrade, *Proc. Phys.Soc.*, 52, 748 (1940).

[3]) C. E. Waring, P. Becher, *J.Chem.Phys.*, 15, 1488 (1947).

[4]) K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz, „Absorbtion and Dispersion of Ultrasonic Waves", New York, London, 1959.

viteză k_c este constanta de viteză a reacției chimice. La un anumit timp după întîlnire se instituie starea de staționaritate, încît:

$$\frac{dc_{[A..B]}}{dt} = 0,$$

deci:

$$k_1 c_A c_B - k_2 c_{[A:.B]} - k_c c_{[A..B]} = 0, \qquad \text{(XIV, 2—8)}$$

de unde rezultă:

$$c_{[A..B]} = \frac{k_1 c_A c_B}{k_2 + k_c}. \qquad \text{(XIV, 2—9)}$$

Viteza de reacție exprimată în raport cu produșii care se formează este deci:

$$\frac{dc_{Pr}}{dt} = k_c c_{[A..B]} = k_c \frac{k_1 c_A c_B}{k_2 + k_c} \qquad \text{(XIV, 2—10)}$$

sau încă:

$$\frac{dc_{Pr}}{dt} = k_{obs} c_A c_B. \qquad \text{(XIV, 2—11)}$$

Dacă reacția chimică este lentă comparativ cu difuzia, atunci în ecuația (XIV, 2—10) $k_2 \gg k_c$ și devine:

$$\frac{dc_{Pr}}{dt} = k_c \frac{k_1}{k_2} c_A c_B = k_c K_{[A.:B[} c_A c_B, \qquad \text{(XIV, 2—12)}$$

iar

$$k_{obs} = k_c K_{[A.:B]} = k_c \frac{k_1}{k_2}, \qquad \text{(XIV, 2—13)}$$

în care $K_{[A..B]}$ este constanta de echilibru a procesului de difuzie (XIV, 2—6) funcție de concentrația staționară a perechii de difuzie:

$$K_{[A:.B]} = \frac{c_{[A..B]}}{c_A c_B}. \qquad \text{(XIV, 2—14)}$$

Această constantă de echilibru depinde de numărul de întîlniri din soluție și deci de numărul de perechi de difuzie, de structura lichidului în care se petrece reacția ca și de alte proprietăți ale acestuia. Numărul de perechi de difuzie [A..B] care se formează la întîmplare în unitatea de volum, adică concentrația acestora, este dată de produsul dintre numărul

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

de molecule A din unitatea de volum și probabilitatea de a găsi o moleculă B în zona sferică imediată care înconjură molecula A:

$$c_{[A;.B]} = 4\pi\, \bar{r}^2_{[A..B]}\, \delta\bar{r} c_A c_B\,, \qquad \text{(XIV, 2—15)}$$

în care prin $\bar{r}_{[A..B]}$ s-a notat distanța medie dintre centrul moleculelor A și centrele moleculelor vecine B cele mai apropiate; $\delta\bar{r}$ este grosimea medie a stratului celor mai apropiate molecule B, în cazul de față cu valori în jurul distanței $r_{[A..B]}$.

Egalînd ecuația (XIV, 2—15) cu (XIV, 2—14) rezultă pentru constanta de echilibru a procesului difuzional:

$$K_{[A..B]} = 4\pi\, \bar{r}^2_{[A..B]}\, \delta\bar{r}. \qquad \text{(XIV, 2—16)}$$

Pentru valori ale lui $\bar{r}_{[A..B]} \simeq \delta\bar{r} \simeq 5$ Å:

$$K_{[A..B]} = 1{,}6 \cdot 10^{-21}\text{cm}^3/\text{mol} = 1\ \text{l/mol},\ (\text{M}^{-1}),$$

iar pentru molecule mici într-un solvent ca apa

$$\bar{r}_{[A..B]} \simeq \delta\bar{r} \simeq 3\text{Å},$$

$$K_{[A..B]} = 0{,}4\ \text{M}^{-1}.$$

Substituind valoarea obținută pentru $K_{[A..B]}$ în ecuația (XIV, 2—13), rezultă pentru constanta de viteză determinată experimental k_{obs} o valoare apropiată de aceea a constantei de viteză k_c a reacției chimice din cușcă. Acest rezultat este rezonabil ținînd cont de condiția pusă $k_2 \gg k_c$, adică etapa determinantă de viteză care se măsoară experimental este cea chimică.

Desigur, pentru soluțiile neideale, concentrația staționară a perechii de difuzie trebuie scrisă în funcție de activitățile termodinamice, adică:

$$c_{[A..B]} = K_{[A..B]}\, c_A c_B\, \frac{f_A f_B}{f_{[A..B]}}, \qquad \text{(XIV, 2—17)}$$

iar constanta de viteză:

$$k_{obs} = k_c K_{[A..B]}\, \frac{f_A f_B}{f_{[A..B]}}. \qquad \text{(XIV, 2—18)}$$

Dacă în expresia (XIV, 2—13) se înlocuiește k_c cu relația (XIV, 2—5) în care se ține cont de (XIV, 1—9) se obține:

$$\frac{k_{obs}}{K_{[A_2.B]}} = P\, \frac{6}{n}\, \frac{3}{2a} \left(\frac{kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E+E'_v}{RT}}, \qquad \text{(XIV, 2—19)}$$

unde substituind pe $K_{[A..B]}$ cu expresia (XIV, 2—16) rezultă :

$$k_{obs} = P\frac{6}{n}\frac{3}{2a}\left(\frac{kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} 4\pi\bar{r}^2_{[A..B]}\delta\bar{r}\, e^{-\frac{E+E'_v}{RT}} . \qquad \text{(XIV, 2—20)}$$

Considerînd $\delta\bar{r} \simeq r_{[A..B]}$ și numărul de coordinație n egal cu 6, rezultă pentru factorul de frecvență Z_l din faza lichidă, expresia :

$$Z_l = 6\,\frac{\bar{r}^2_{[A..B]}}{a}\left(\frac{\pi\, kT}{\mu}\right)^{1/2} \qquad \text{(XIV, 2—21)}$$

sau după Fowler și Slater [1] într-o tratare mai riguroasă :

$$Z_l = 0{,}5\,\frac{\sigma^2_{AB}}{r} \times \left(\frac{\pi\, kT}{\mu}\right)^{1/2} . \qquad \text{(XIV, 2—22)}$$

Dacă, comparativ, ne referim la expresia factorului de frecvență din gaze scrisă sub o formă similară :

$$Z_g = 2{,}8\, r^2_{AB}\left(\frac{\pi\, kT}{\mu}\right)^{1/2} \qquad \text{(XIV, 2—23)}$$

și presupunem că $\bar{r}_{[A..B]} \simeq r_{AB} \simeq \sigma_{AB} \simeq a \simeq 3\cdot10^{-8}$ cm, se vede imediat că numărul de ciocniri Z_l diferă cu cel mult un ordin de mărime față de cel din gaze. Aceasta înseamnă că în cei mai mulți solvenți, la temperatura camerei, două molecule reactante se pot ciocni între ele de circa 10 ori înainte de a se despărți. Difuzia lor din cușca solventului, adică separarea lor, este funcție de înălțimea barierei de energie potențială E (fig. XIV—3) care depinde de viscozitatea solventului și de distanțele dintre molecule. Așadar solvenții cu viscozități mari, temperaturile joase și presiunile ridicate favorizează un număr mai mare de ciocniri la „perechea de întîlnire" și ca atare favorizează reacția (k_c).

Revenind la expresia vitezei de reacție a procesului bimolecular în soluție (XIV, 2—10), apare evident că dacă procesul chimic este foarte rapid comparativ cu cel de difuzie, deci $k_c \gg k_2$, atunci :

$$\frac{dc_{Pr}}{dt} = k_1 c_A c_B , \qquad \text{(XIV, 2—24)}$$

adică viteza reacției este determinată de etapa cea mai lentă k_1, difuzia în cușcă, a reactanților. De aceea, o astfel de reacție se numește controlată de difuzie și schimbarea solventului cu unul mai viscos va fi resimțită în valoarea constantei de viteză măsurată experimental k_{obs}, prin micșorarea ei.

---

[1] R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, "Statistical Thermodynamics", London, 1940.

Dacă ne referim acum la o reacție monomoleculară, de exemplu la o descompunere care are loc în cușca solventului unde se găsește molecula AB, mecanismul de reacție implică în același fel două etape:

$$AB \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} [A..B] \qquad \text{(XIV, 2—25)}$$

$$[A..B] \xrightarrow{k_1} A + B \qquad \text{(XIV, 2—26)}$$

Aplicînd și în acest caz principiul staționarității pentru perechea de difuzie care se formează în cușca solventului,

$$kc_{AB} - k'c_{[A..B]} - k_1 c_{[A..B]} = 0\,, \qquad \text{(XIV, 2—27)}$$

rezultă imediat concentrația staționară:

$$c_{[A..B]} = \frac{kc_{AB}}{k' + k_1}\,. \qquad \text{(XIV, 2—28)}$$

Folosind această egalitate în expresia vitezei de descompunere a moleculelor AB se obține:

$$-\frac{dc_{AB}}{dt} = kc_{AB}\left(1 - \frac{k'}{k' + k_1}\right) = kc_{AB}\frac{k_1}{k' + k_1}\,, \qquad \text{(XIV, 2—29)}$$

deci diferă prin raportul $k_1/(k' + k_1)$ de viteza de reacție din fază gazoasă.

Dacă $k' \ll k_1$ perechea de difuzie formată în cușca solventului reușește să se separe în afara ei cu apariția produșilor de reacție A și B. În aceste condiții ecuația (XIV, 2—29) devine:

$$-\frac{dc_{AB}}{dt} = kc_{AB}\,, \qquad \text{(XIV, 2—29')}$$

similar ca la gaze, difuzia fiind foarte rapidă, efectul de solvent nu se face simțit.

Din contră, în cazul în care procesul de difuzie este mult mai lent decît reacția chimică propriu-zisă din cușcă, adică $k' \gg k_1$ viteza de reacție devine:

$$-\frac{dc_{AB}}{dt} = kc_{AB}\frac{k_1}{k'} = k_{AB}c_{AB}\,. \qquad \text{(XIV, 2—30)}$$

Cum raportul k_1/k' în aceste condiții are o valoare foarte mică, acesta va micșora corespunzător viteza de reacție determinată de procesul cel mai lent, adică cel de difuzie.

În capitolul următor se va trata detaliat problema reacțiilor rapide controlate de difuzie.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XV

PROCESE CONTROLATE DE DIFUZIE

La descrierea oricărui sistem chimic reactant, în mod obișnuit se face apel, așa cum s-a arătat în volumul II,1 [1], la funcțiile de partiție și la funcțiile de distribuție ale vitezei, presupunînd că aceste distribuții nu sînt perturbate simțitor de existența vreunei schimbări microscopice unidirecționale.

În cazul reacțiilor chimice obișnuite, etapa cea mai lentă, deci determinantă de viteză este procesul chimic propriu-zis încît bariera pentru difuzie reprezentată de moleculele de solvent, nu afectează viteza totală de reacție.

În cazul reacțiilor rapide însă, cum sînt reacțiile între radicali sau reacțiile de stingere ale fluorescenței etc., probabilitatea ca reacția să se producă la fiecare întîlnire a reactanților, se apropie de unitate. În aceste condiții viteza de reacție determinată experimental k_{obs} va fi limitată cum s-a arătat, de procesul difuziv care condiționează întîlnirea dintre speciile reactante. La aceste reacții rapide moleculele solventului asigură un schimb rapid al energiei interne dar aceleași molecule de solvent pot transporta atît de mult prin procesul lent de difuzie încît distribuția spațială a moleculelor reactive dizolvate nu mai este întîmplătoare. Se ridică deci problema dacă funcțiile de distribuție spațială convenționale mai pot fi aplicate la tratarea reacțiilor în soluție. În cazul concret al reacțiilor rapide, așa cum se va arăta mai departe, este necesară o tratare cinetică specială, difuzională.

1. ECUAȚIA LUI SMOLUCHOWSKI

Să ne referim la o soluție în care sînt prezente două specii reactante A și B. Dacă, spre exemplu, moleculele B cînd ajung în vecinătatea moleculelor A reacționează imediat (reacția este foarte rapidă), înseamnă că în aceste puncte concentrația în molecule B devine mai mică decît concentrația medie a acestora din restul soluției. În asemenea condiții apare un gradient de concentrație care dă naștere unui transport de molecule B, unei curgeri difuzive, guvernată de legile lui Fick. Să notăm cu $\frac{dN_B}{dt}$ fluxul de molecule B *către* n_A *molecule* A. Atunci:

$$-\frac{dN_B}{dt} = DS\frac{dn_r}{dr} \quad \text{și} \quad \frac{dn_r}{dt} = D\frac{d^2n_r}{dr^2}, \qquad \text{(XV, 1—1)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 211, p. 31.

în care S este suprafaţa efectivă prin care trece fluxul de molecule B, egală cu suma suprafeţelor s ale sferelor moleculelor A, adică $S = sn_A$. Constanta de proporţionalitate D denumită coeficient de difuzie, este pozitivă, indicînd că moleculele B se deplasează în direcţia contrară gradientului de concentraţie.

La aplicarea legilor difuziei pentru actul „întîlnirii" dintre două particule reactante, s-a procedat prin analogie cu aplicarea acestor legi la coagularea coloizilor [1]). Dar pentru a aplica aceste legi la descrierea mişcării particulelor individuale într-un solvent, au fost necesare următoarele postulări :

— solventul este mediu continuu izotropic,
— frecvenţa deplasărilor difuzive este foarte mare,
— deplasările considerate sînt deosebit de mici,
— direcţia acestor deplasări în spaţiu este întîmplătoare.

În general, un astfel de sistem (şi cu atît mai mult în scopul cineticii chimice) este tratat în starea sa staţionară în care fluxul net de molecule B care se deplasează către moleculele A este acelaşi la toate distanţele de la centrele moleculelor A. Condiţia de staţionaritate conduce la formularea legii a II-a a lui Fick prin :

$$\frac{\mathrm{d}n_r}{\mathrm{d}t} = 0 . \qquad \text{(XV, 1—1')}$$

De aceea, în cazul soluţiilor rămîne să opereze numai prima lege a lui Fick.

Aplicarea acestor consideraţii la cinetica reacţiilor rapide presupune referirea la soluţii atît de diluate încît coeficientul de difuzie D, în general o funcţie de concentraţia speciilor care difuzează, să poată fi aproximat ca o mărime constantă.

Din soluţia exactă a ecuaţiei diferenţiale care guvernează difuzia sferică în condiţiile de staţionaritate, dependenţa lui n de r ia forma simplă :

$$n_r = C + \frac{F}{r}, \qquad \text{(XV, 1—2)}$$

în care constantele C şi F se determină din condiţiile limită. Astfel, dacă considerăm că valoarea concentraţiei locale n_r egalează concentraţia globală n din vasul de reacţie (exprimată în număr de molecule/cm^3) cînd r este infinit de mare, relaţia devine :

$$n = C. \qquad \text{(XV, 1—3)}$$

Dacă concentraţia particulelor considerate devine zero cînd r are o anumită valoare r_0 sau mai mică decît aceasta, atunci înlocuind pe C cu n se obţine :

$$F = -nr_0. \qquad \text{(XV, 1—4)}$$

[1]) M. V. Smoluchowski, *Z.phys.Chem.*, 92, 129 (1917).

Substituind pe C și F în ecuația (XV, 1—2) cu expresiile găsite, se ajunge la:

$$n_r = n\left(1 - \frac{r_0}{r}\right), \qquad \text{(XV, 1—5)}$$

de unde derivînd în raport cu r:

$$\frac{dn_r}{dr} = \frac{nr_0}{r^2} \qquad \text{(XV, 1—6)}$$

și introducînd în ecuația (XV, 1—1) se obține:

$$-\frac{dN_B}{dt} = DS\frac{nr_0}{r^2}. \qquad \text{(XV, 1—7)}$$

Urmează deci că numărul de particule B care traversează în unitatea de timp suprafața S (considerată sferică) în direcția creșterii lui r este:

$$\frac{dN_B}{dt} = -4\pi Dnr_0 \qquad \text{(XV, 1—8)}$$

și de aici numărul de particule care ating suprafața sferică S în unitatea de timp este:

$$\frac{dN_B}{dt} = 4\pi Dnr_0. \qquad \text{(XV, 1—9)}$$

Evident cei doi reactanți A și B se vor întîlni datorită difuziei, cînd vor ajunge la distanța $r_A + r_B$. Se poate spune deci că numărul de particule A respectiv B care ating pe secundă suprafața unei sfere de rază $(r_A + r_B)$ va fi:

$$\frac{dN_A}{dt} = 4\pi D_A n_A(r_A + r_B), \qquad \text{(XV, 1—10)}$$

respectiv:

$$\frac{dN_B}{dt} = 4\pi D_B n_B(r_A + r_B). \qquad \text{(XV, 1—10')}$$

Aceste ecuații dau numărul de întîlniri pe secundă, efectuate de moleculele A care difuzează către o moleculă B considerată imobilă, respectiv a moleculelor B ce difuzează către o moleculă A fixă. Atunci numărul total de întîlniri pro secundă ale moleculelor A (care difuzează) către moleculele B (fixe) și invers este:

$$\begin{aligned} {}_BZ_A &= 4\pi D_A(r_A + r_B)n_A n_B, \\ {}_AZ_B &= 4\pi D_B(r_A + r_B)n_A n_B. \end{aligned} \qquad \text{(XV, 1—11)}$$

BCU SI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece cele două procese sînt necorelate, numărul total de întîlniri pe secundă și pe cm^3, adică frecvența întîlnirilor este dată de suma celor două expresii :

$$4\pi (D_A + D_B) (r_A + r_B) n_A n_B, \qquad \text{(XV, 1—12)}$$

care este una din formulările ecuației lui Smoluchowski. Ea arată că frecvența de întîlnire este cu atît mai mare cu cît soluția conține un număr mai mare de molecule A și B pe unitatea de volum, cu cît razele acestora sînt mai mari și cu cît coeficienții respectivi de difuzie au valori mai ridicate în solventul folosit.

În cazul reacțiilor rapide cînd reacția chimică are loc la prima întîlnire, frecvența de întîlnire coincide chiar cu viteza de reacție, limitată de difuzia reactanților, adică :

$$v = k_D n_A n_B / N , \qquad \text{(XV, 1—13)}$$

N fiind numărul lui Avogadro, iar k_D constanta de viteză a unui astfel de proces rapid controlat de difuzie, exprimată în $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Egalînd ecuațiile (XV, 1—12) și (XV, 1—13) se obține :

$$k_D = 4\pi N (D_A + D_B) (r_A + r_B), \qquad \text{(XV, 1—14)}$$

care se mai poate scrie :

$$k_D = 4\pi N D_{AB} r_{AB} , \qquad \text{(XV, 1—15)}$$

D_{AB} și r_{AB} fiind difuzia relativă a moleculelor, respectiv distanța relativă dintre centrele lor.

În principiu o reacție chimică între două specii se produce cînd perechea de întîlnire posedă o energie superioară pragului de activare E. În aceste condiții viteza de reacție în raport cu una din specii se mai poate scrie :

$$-\frac{dn_B}{dt} = 4\pi (D_A + D_B) (r_A + r_B) n_A^0 e^{-E_A/RT} n_B^0 e^{-E_B/RT} \qquad \text{(XV, 1—16)}$$

sau dacă notăm $E = E_A + E_B$:

$$-\frac{dn_B}{dt} = 4\pi (D_A + D_B) (r_A + r_B) n_A^0 n_B^0 e^{-E/RT} . \qquad \text{(XV, 1—17)}$$

Așadar rezultă pentru constanta de viteză a procesului bimolecular considerat, expresia :

$$k_D = 4\pi N (D_A + D_B) (r_A + r_B) e^{-E/RT}. \qquad \text{(XV, 1—18)}$$

Din această relație apare evident că în cazul reacțiilor rapide controlate de difuzie, caracterizate de valori mici ale lui E, cîteva kcal/mol, com-

parabile cu energia de difuzie, ecuația (XV, 1—18) se transformă în ecuația (XV, 1—14). Dacă energia de activare $E \gg E_D$, ca în cazul reacțiilor lente, atunci procesul determinant de viteză este chiar reacția chimică și nu va fi afectată de difuzia reactanților în solventul considerat.

Pentru cazul concret al reacțiilor controlate de difuzie, tratate în acest capitol, dacă în ecuația (XV, 1—14) se înlocuiesc coeficienții de difuzie prin expresiile corespunzătoare ale relației lui Stokes-Einstein se obține:

$$k_D = 4\pi N \left(\frac{kT}{6\pi\eta r_A} + \frac{kT}{6\pi\eta r_B} \right) (r_A + r_B), \qquad \text{(XV, 1—19)}$$

în care k este constanta lui Boltzmann, iar η coeficientul de viscozitate al solventului în care are loc reacția. Ecuația (XV, 1—19) poate fi scrisă mai departe:

$$k_D = \frac{4\pi N k T}{6\pi\eta} \left[\left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) (r_A + r_B) \right] \qquad \text{(XV, 1—20)}$$

sau încă:

$$k_D = \frac{2RT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} = \frac{2RT}{3\eta} \left(2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_A} \right), \qquad \text{(XV, 1—21)}$$

relație din care se vede că valoarea constantei de viteză a unui proces controlat de difuzie, k_D, variază invers proporțional cu viscozitatea solventului în care se desfășoară reacția. Pe de altă parte ea arată că nu este de așteptat ca valoarea constantei de viteză să fie afectată de creșterea dimensiunilor moleculelor; aceasta datorită unui efect de compensare rezultat de pe urma faptului că moleculele mai mari, deși difuzează mai încet comparativ cu cele mici într-un solvent de o viscozitate η, reprezintă totodată o țintă mai mare pentru întîlnire [1].

Dacă ne referim la cazul cînd moleculele A și B au dimensiuni comparabile deci $r_A = r_B = r$, atunci ecuația (XV, 1—21) devine:

$$k_D = \frac{8RT}{3\eta}, \qquad \text{(XV, 1—22)}$$

care exprimată în unitățile uzuale $1 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} (M^{-1} \cdot s^{-1})$ se scrie:

$$k_D = \frac{8RT}{3000\eta}. \qquad \text{(XV, 1—23)}$$

Valoarea lui k_D, calculată pentru H_2O ($\eta = 0{,}01$ poise) la 25°C cu ajutorul relației (XV, 1—23) este $7 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$. Valori apropiate se obțin și pentru unii solvenți organici uzuali ca benzenul sau cloroformul, și anume $9{,}5 \cdot 10^9$, respectiv $1{,}05 \cdot 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$. Așadar, valoarea constantei de viteză a proceselor controlate de difuzie este în general cuprinsă în domeniul $10^9 - 10^{11} M^{-1} \cdot s^{-1}$ adică este foarte mare, caracteristică unor procese rapide.

[1] E. F. Caldin, "Fast Reactions in Solution", Oxford, 1964, p. 11.

Teoria privind influența vitezei de difuzie asupra cineticii reacțiilor chimice în soluție a fost analizată și criticată de Noyes [1]) care a arătat că ecuația (XV, 1—15) poate fi aproximată ca un caz limită al unei ecuații cu un caracter mult mai general. La revizuirea acestei teorii el a pornit tot de la legile lui Fick dar se presupun niște condiții de limită mult mai reale. În următoarele două paragrafe este tratată această problemă.

2. REACȚIA DINTRE DOUĂ MOLECULE ÎN ABSENȚA FORȚELOR DE DISTANȚĂ MARE

Legea Ia lui Fick scrisă pentru curgerea difuzivă a particulelor B către *o moleculă A*, ca rezultat al reacției chimice, mai poate fi scrisă sub forma :

$$\frac{dN_B}{n_A dt} = \Phi = sD_{AB}\frac{dc_B}{dr}, \qquad \text{(XV, 2—1)}$$

în care dc_B/dr este gradientul de concentrație al particulelor B la limita sferei, exprimat în $\frac{\text{molecule/cm}^3}{\text{cm}}$ iar s, așa cum s-a specificat pentru cuația (XV, 1—1), este: $S/n_A = 4\pi r^2$ exprimat în cm²/molecule. Din cuația (XV, 2—1) rezultă :

$$\frac{dc_B}{dr} = \frac{\Phi}{4\pi r^2 D_{AB}}, \qquad \text{(XV, 2—2)}$$

iar

$$dc_B = \frac{\Phi}{4\pi r^2 D_{AB}} dr. \qquad \text{(XV, 2—3)}$$

Prin integrare :

$$dc_B\Big|_r^\infty = \frac{\Phi}{4\pi D_{AB}} \int_r^\infty r^{-2}\, dr, \qquad \text{(XV, 2—4)}$$

adică :

$$c_r = c_\infty - \frac{\Phi}{4\pi D_{AB} r}, \qquad \text{(XV, 2—5)}$$

în care c_r este concentrația, exprimată în număr de molecule B pe cm³ ale căror centre se găsesc la distanța r de molecula A, iar c_∞ concentrația medie a moleculelor B pe cm³, situate la o distanță foarte mare de molecula A, (considerată drept concentrația medie a moleculelor B din vasul de reacție).

În cazul concret pentru care $r = r_{AB}$, distanța de întîlnire este chiar distanța dintre centrele moleculelor A și B. Fie $c_{r_{AB}}$ concentrația moleculelor B care îndeplinesc această condiție. Ecuația (XV, 2—5)

[1]) R. M. Noyes, „Progres in Reaction Kinetics", New-York, Oxford, London, Paris, vol. I. 1961, p. 129.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

devine atunci :

$$c_{r_{AB}} = c_\infty - \frac{\Phi}{4\pi D_{AB} r_{AB}} \cdot \qquad \text{(XV, 2—6)}$$

Ecuația obișnuită de viteză pentru reacția $A + B \rightleftarrows Pr$, exprimată în molecule $\cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}$ este :

$$v = -\frac{dc_B}{dt} = kc_A c_B, \qquad \text{(XV, 2—7)}$$

în care k este constanta de viteză „adevărată" a procesului bimolecular al perechii de difuzie A și B, exprimată în cm^3/molecule. s iar c_A și c_B sînt concentrațiile „momentane adevărate" ale moleculelor A, respectiv B la locul de întîlnire , exprimate în molecule /cm^3.

Dacă se consideră viteza de reacție referitoare la o singură moleculă A, adică viteza specifică $v_{sp}(s^{-1})$:

$$v_{sp} = \frac{v}{c_A} = -\frac{dc_B}{c_A\, dt} = kc_B, \qquad \text{(XV, 2—8)}$$

în condiții de staționaritate și cînd $r = r_{AB}$ este valabilă și egalitatea :

$$v_{sp} = \Phi = kc_{r_{AB}} \cdot \qquad \text{(XV, 2—9)}$$

Introducînd în ecuația (XV, 2—6) pe Φ cu expresia corespunzătoare din (XV, 2—9) rezultă :

$$c_{r_{AB}} = c_\infty - \frac{kc_{r_{AB}}}{4\pi D_{AB} r_{AB}}, \qquad \text{(XV, 2—10)}$$

de unde :

$$c_{r_{AB}} = \frac{c_\infty}{1 + \dfrac{k}{4\pi D_{AB} r_{AB}}}, \qquad \text{(XV, 2—11)}$$

relație care oglindește gradul de perturbare a concentrației statistice de echilibru, c_∞, datorită reacției. Ținînd cont că în condiții de staționaritate fluxul net de molecule B către molecula A considerată este același la orice distanță de centrul moleculei A, mai putem scrie :

$$v_{sp} = \frac{v}{c_A} = \Phi = k_{obs}\, c_\infty, \qquad \text{(XV, 2—12)}$$

de unde :

$$k_{obs} = \frac{v}{c_A c_\infty} = \frac{v_{sp}}{c_\infty} = \frac{\Phi}{c_\infty} \cdot \qquad \text{(XV, 2—13)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se poate deci calcula k_{obs} dacă se măsoară viteza de reacție, v, și se raportează la concentrația medie c_∞, pentru starea staționară. Dacă în ecuația (XV, 2—13) se înlocuiește Φ cu expresia sa din (XV, 2—9) rezultă :

$$k_{obs} = \frac{k c_{r_{AB}}}{c_\infty}, \qquad \text{(XV, 2—14)}$$

în care înlocuind pe $c_{r_{AB}}$ prin relația (XV, 2—6) :

$$k_{obs} = \frac{k}{1 + k/4\pi D_{AB} r_{AB}} \qquad \text{(XV, 2—15)}$$

sau încă aducînd la același numitor și împărțind cu k numărătorul și numitorul :

$$k_{obs} = \frac{4\pi D_{AB} r_{AB}}{1 + \frac{4\pi D_{AB} r_{AB}}{k}}, \qquad \text{(XV, 2—16)}$$

ecuație obținută de Debye [1]) și Noyes [2]). Această relație arată cît de „aproape" este sau nu, constanta de viteză „adevărată" k, de cea în cazul distribuției statistice de echilibru a reactanților, k_{obs}. Se vede imediat că $k_{obs} \simeq k$ atunci cînd este satisfăcută inegalitatea :

$$k \ll 4\pi D_{AB} r_{AB}, \qquad \text{(XV, 2—17)}$$

în care k este exprimat în $cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$. În cazul moleculelor mici ($r_{AB} \sim 10^{-8}$ cm) în solvenți organici fluizi ($D_{AB} \simeq 10^{-5}\ cm^2 \cdot s^{-1}$), k_{obs} devine egal cu k pentru valori ale lui $k \ll 10^{-14}\ cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$ (sau $10^7\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$). Cu un factor preexponențial de valoare $10^{11}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ și o energie de activare mai mare de 6 kcal/mol (deci $e^{-6\,000/300R} \simeq 10^{-4}$) difuzia poate fi neglijată la temperatura ordinară și deci $k_{obs} \simeq k$. Pentru moleculele mari, în solvenți viscoși și la temperaturi joase, ca să se poată menține distribuția statistică de echilibru a reactanților și deci ca valoarea lui k_{obs} să fie egală cu k, este necesară o viteză de reacție cu mult mai mică. Dacă însă viteza reacției este foarte mare (reacția are loc practic la fiecare întîlnire a reactanților) distribuția statistică de echilibru este perturbată deoarece reacția funcționează ca o „pompă" care aspiră toate moleculele B din zona direct învecinată moleculei A încît $c_{r_{AB}} \simeq 0$. În această situație, din ecuația (XV, 2—11) rezultă :

$$k \gg 4\pi D_{AB} r_{AB}. \qquad \text{(XV, 2—18)}$$

---

[1]) P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.*, 82, 265 (1942).

[2]) R. M. Noyes, în "Progress in Reaction Kinetics", Oxford, New York, London, Paris, vol. I, 1961, p. 129.

Dacă se ține cont de această condiție în ecuația (XV, 2—16) se obține tocmai relația lui Smoluchowski (XV, 1—15) exprimată în $cm^3 \cdot molec^{-1} \cdot s^{-1}$:

$$k_{obs} \simeq 4\pi r_{AB} D_{AB} \simeq k_D \cdot \qquad \text{(XV, 2—19)}$$

Condiția (XV, 2—18) indică deci o perturbare puternică a distribuției statistice de echilibru a moleculelor B și reacția devine controlată de difuzie. De aceea ecuația (XV, 2—19) deși nu este verificată experimental absolut în toate cazurile, servește la calcularea constantelor de viteză a reacțiilor rapide controlate de difuzie care au loc de la prima întîlnire a reactanților, deci cînd este valabilă egalitatea :

$$k_{obs} = k_D = Z_l \, . \qquad \text{(XV, 2—20)}$$

3. REACȚIA DINTRE DOUĂ PARTICULE ÎN PREZENȚA FORȚELOR DE DISTANȚĂ MARE

Dacă într-un sistem reactant, contrar celor considerate pînă acum, forțele de distanță mare joacă un rol important, spre exemplu în reacțiile dintre ioni, atunci legea I a lui Fick privitoare la difuzia particulelor B către A trebuie să țină cont de acest lucru :

$$\Phi = S D_{AB} \left[\frac{dc}{dr} + \frac{c}{kT} \frac{dU}{dr} \right], \qquad \text{(XV, 3—1)}$$

în care U este energia potențială a particulei care este o funcție de coordonatele speciilor din soluție. Avînd ca punct de plecare expresia (XV,3—1), Debye și Noyes deduc în același mod indicat în paragraful 2, expresia constantei de viteză k_{obs} :

$$k_{obs} = \frac{k}{1 + \dfrac{k}{4\pi \bar{r}_{AB} D_{AB}}} = \frac{4\pi \bar{r}_{AB} D_{AB}}{1 + \dfrac{4\pi \bar{r}_{AB} D_{AB}}{k}}, \qquad \text{(XV,3—2)}$$

în care însă :

$$\bar{r}_{AB} = \frac{1}{\displaystyle\int_r^\infty e^{U/kT} \frac{dr}{r^2}} \cdot \qquad \text{(XV, 3—3)}$$

Pentru reacțiile rapide cărora le este caracteristică relația (XV, 2—20) putem scrie :

$$k_D = 4\pi \bar{r}_{AB} D_{AB} \cdot \qquad \text{(XV, 3—4)}$$

Cum energia de interacție între ioni este :

$$U = \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon \bar{r}_{AB}}, \qquad \text{(XV, 3—5)}$$

iar forţa de interacţie coulombiană :

$$-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}=\frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon \bar{r}_{AB}^2}, \qquad \text{(XV, 3—6)}$$

expresia (XV, 3—3) prelucrată în acest sens conduce la :

$$\bar{r}_{AB}=\frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon kT\left(e^{\frac{z_A z_B e^2}{kT\bar{r}_{AB}}}-1\right)}, \qquad \text{(XV, 3—7)}$$

în care z_A şi z_B sînt sarcinile ionilor A şi B, e sarcina electronului (4,8 $\cdot 10^{10}$ u.e.s), iar ε constanta dielectrică (presupunînd că $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}T = 0$). Înlocuind în (XV, 3—4) pe $\bar{r}_{AB}$ cu expresia găsită, rezultă în $\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$:

$$k_D=\frac{4\pi z_A z_B e^2 D_{AB}}{\varepsilon kT\left(e^{\frac{z_A z_B e^2}{kT\bar{r}_{AB}}}-1\right)}. \qquad \text{(XV, 3—8)}$$

Pentru cazul cînd reacţia rapidă decurge între ioni monovalenţi de semn diferit deci $z_A z_B = -1$ şi exprimăm coeficienţii de difuzie funcţie de mobilităţile ionilor :

$$u^0 = e D_A/kT \quad \text{şi} \quad v^0 = e D_B/kT \qquad \text{(XV, 3—9)}$$

expresia constantei de viteză devine :

$$k_D=\frac{4\pi e(u^0+v^0)}{\varepsilon\left(1-e^{e^2/\varepsilon kT\bar{r}_{AB}}\right)}, \qquad \text{(XV, 3—10)}$$

o ecuaţie de acelaşi tip cu ecuaţia lui Langevin. Folosindu-se diverse metode experimentale de relaxare chimică (ce se vor trata în capitolul XXI) Eigen (1954), De Maeyer (1958) şi Eigen şi Eyring (1962) au măsurat vitezele mai multor reacţii de acest tip. În tabloul XV—1 sînt prezentate valorile obţinute de ultimii autori menţionaţi.

Valorile constantelor de viteză calculate cu relaţia (XV, 3—10) sînt în general într-o bună concordanţă cu cele experimentale prezentate în acest tablou, exceptînd prima reacţie la care k_D experimental este mai mare decît cel calculat. Pentru ca ecuaţia (XV, 3—10) să conducă la o valoare concordantă cu k_D determinat experimental

TABLOUL XV—1

Constantele de viteză controlate de difuzie ale reacţiei dintre ionul de hidrogen şi diverşi anioni, în apă la 25°C

Ionii reactanţi	$k_D \cdot 10^{-10}$ $\mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$
$H^+ + OH^-$	14
$H^+ + CH_3COO^-$	5,1
$H^+ + C_6H_5COO^-$	3,7
$H^+ + o\text{-}NH_2C_6H_4COO^-$	5,8
$H^+ + m\text{-}NH_2C_6H_4COO^-$	4,6
$H^+ + p\text{-}NH_2C_6H_4COO^-$	3,7

BUCUREŞTI UNIVERSITY LIBRARY

este necesar ca r_{AB} să aibă valoarea 8,5 Å. Aceasta arată că cei doi ioni se pot combina chiar cînd se găsesc la o distanță de aproximativ trei diametre moleculare. Lucrările lui Eigen au confirmat astfel o idee mai veche a lui Grotthus (1806) privitoare la mecanismul acestei reacții care trebuie să implice salturi rapide consecutive de proton, transmise prin moleculele de apă legate cu punți de hidrogen.

Notînd în ecuația (XV, 3—8):

$$\frac{N z_A z_B e^2}{RT} = Q, \qquad \text{(XV, 3—11)}$$

se obține k_D exprimat în $M^{-1} \cdot s^{-1}$:

$$k_D = \frac{4\pi N Q D_{AB}}{\varepsilon(e^{(Q/\varepsilon r_{AB})} - 1)\, 1\,000}. \qquad \text{(XV, 3—12)}$$

Dacă energia interacțiilor electrostatice este mică comparativ cu energia termică, adică

$$(z_A z_B e^2/\varepsilon r_{AB}) \ll kT \qquad \text{(XV, 3—13)}$$

atunci exponentul din ecuația (XV,3—8) poate fi dezvoltat în serie. Luîndu-se în considerație numai primii doi termeni, se regăsește ecuația (XV, 2—19) proprie unei reacții între două particule fără sarcină.

Dacă însă energia coulombiană este mai mare decît cea termică, și reacția are loc între ioni adică:

$$(z_A z_B e^2/\varepsilon r_{AB}) \gg kT; \qquad (z_A z_B e^2/\varepsilon r_{AB}) < 0 \qquad \text{(XV, 3—14)}$$

ecuația (XV, 3—12) se transformă în:

$$k_D = \frac{4\pi N Q\, D_{AB}}{1\,000\, \varepsilon}. \qquad \text{(XV, 3—15)}$$

În continuare, dacă se înlocuiesc coeficienții de difuzie cu relația lui Stokes-Einstein așa cum s-a procedat și în paragraful anterior, considerînd razele ionilor reactanți egale, se obține ecuația lui Debye:

$$k_D = \frac{8RT}{3\,000\, \eta} \frac{\delta}{e^{\delta} - 1}, \qquad \text{(XV, 3—16)}$$

unde cu δ s-a notat $Q/2\, \varepsilon r$.

Dacă se compară ecuația (XV, 3—16) cu (XV, 1—23) se obține raportul constantelor de viteză x, controlate de difuzie, pentru reacțiile

între particule încărcate electric și cele fără sarcină :

$$x = \frac{k_D(\text{ioni})}{k_D(\text{molecule})} = \frac{\delta}{e^{\delta} - 1} \cdot \qquad \text{(XV, 3—17)}$$

Factorul $\delta/(e^{\delta} - 1)$ care modifică expresia (XV, 1—23) a lui k_D cînd reactanții sînt ioni, este mai mic decît unitatea pentru sarcini de același fel și mai mare decît unu pentru sarcini diferite. În cazul reacțiilor între ioni monovalenți cu sarcini opuse, constanta de viteză k_D are valori cuprinse între $10^{10} - 10^{11}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$.

În tabloul XV—2 este prezentată dependența raportului x de produsul sarcinilor ionilor la distanțe diferite de apropierea maximă $d = 2\,r(\text{Å})$, pentru reacțiile ce decurg în apă la 25°C.

TABLOUL XV—2

Dependența lui x de sarcina ionilor și raza particulelor reactante [1])

$z_A z_B$	x			
	$d = 2{,}0$	$d = 5{,}0$	$d = 7{,}5$	$d = 10{,}0$
+2	0,005	0,17	0,34	0,45
+1	0,1	0,45	0,60	0,69
−1	3,7	1,9	1,6	1,4
−2	7,1	3,0	2,2	1,9

Tratarea abordată pentru reacțiile chimice controlate de difuzie ce decurg într-un mediu continuu, a constituit subiectul a o serie de obiecții pe care le enumerăm în cele ce urmează :

— solventul nu poate fi considerat un mediu izotropic, mai ales în vecinătatea unor particule care interacționează puternic cu el, cum este cazul ionilor ;

— deplasările difuzive nu sînt infinit de mici ci comparabile cu dimensiunile moleculelor. Cu toate acestea există și cazuri cu deplasări comparativ mai mici [2]) ;

— frecvența deplasărilor provocate de difuzie nu este infinit de mare deoarece ea este corelată direct cu frecvențele de vibrație prezente în mod real în lichide, de ordinul 10^{11} s^{-1} — 10^{13} s^{-1}. Debye și Sherrer[3]) arată că legea lui Fick poate fi aplicată dacă frecvența deplasărilor difuzive este de circa cinci ori mai mare decît oricare alte schimbări în sistemul considerat ;

---

[1]) E. F. Caldin, "Fast Reactions in Solution", Oxford, 1964, p.11.

[2]) R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5486 (1956).

[3]) P. Debye, P. Sherrer, *Phys. Z.*, **17**, 217 (1916).

— direcția acestor deplasări difuzive în spațiu nu este întîmplătoare. Mișcarea moleculei A va afecta mișcarea relativă a tuturor moleculelor B învecinate. Aceasta înseamnă că dacă poziția moleculei A este considerată staționară, mișcarea moleculelor B în spațiu nu poate fi o mișcare independentă întîmplătoare;

— presupunerea că valoarea concentrației medii a moleculelor B din soluție este egală cu a concentrației la o distanță infinită de molecula considerată, este valabilă numai dacă concentrația moleculelor B este foarte mică, deoarece în prezența unei a doua molecule B descrește posibilitatea de apropiere a moleculei A. Această descreștere nu trebuie să depășească, după Frish și Collins [1]), 1 %, ceea ce este rezonabil dacă distanța între moleculele A este de 200 r_{AB}. Or, o asemenea condiție este satisfăcută cînd concentrația moleculelor A este în jur de 10^{-5}M.

[1]) H. L. Frish, F. C. Collins, *J.Chem.Phys.*, 20, 1797 (1925).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XVI

INFLUENȚA MEDIULUI. SOLVATAREA

A exprima viteza de reacție în soluție, conform teoriei stării de tranziție ca la reacțiile în fază gazoasă, adică ținînd cont numai de funcțiile de partiție ale reactanților și complexului activat, înseamnă să nu se țină seama de influența înconjurării acestora cu moleculele de solvent. Dacă însă se ia în considerație această realitate, atunci funcțiile de partiție respective trebuie să conțină termeni care să dea seama de acest lucru. Datorită faptului că stadiul actual al teoriei stării lichide, și ca atare și al soluțiilor, nu permite cunoașterea deplină a acestora, este dificilă exprimarea funcțiilor de partiție în soluție fie chiar pentru cazurile mai simple. De aici rezultă necesitatea de a lua în considerație efectele de solvent.

În soluție moleculele reactanților și ale solventului găsindu-se într-un contact intim, apar forțe de interacții care, uneori, capătă valori atît de mari încît pot influența viteza de desfășurare a unei reacții. Natura acestor forțe este foarte variată iar acțiunea lor, denumită prin termenul general, solvatare.

Concepțiile teoretice de bază privind interacția dintre particulele dizolvate și mediu sînt expuse în lucrările lui Born [1]), Debye [2]), Lenard-Jones [3]), Keesom [4]), London [5]), Kirkwood [6]) și Onsager [7]).

Înainte de a analiza aceste forțe intermoleculare este util să se amintească cîteva generalități legate de structura lichidului care constituie mediul dizolvant de reacție.

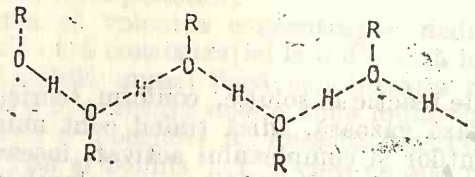
Între moleculele solventului se exercită interacții de diferite tării, funcție de structura lui, care conduc la o anumită ordonare a moleculelor. Cea mai mică ordonare se găsește la solvenții nepolari și puțin polarizabili ca de exemplu, hidrocarburile alifatice, ale căror molecule interacționează numai prin forțe slabe de dispersie.

Moleculele puternic polarizabile ale așa-numiților solvenți aprotici ca acetonitrilul, dimetilformamida, dimetilsulfoxidul etc., interacționează între ele prin forțe de dispersie puternice sau, dipol-dipol care ordonează mai bine structura lichidului decît în cazul celălalt fără însă a-i putea asigura o ordonare foarte avansată. Această din urmă situație există doar la solvenții protici ca ac idul acetic, formamida, apa, alcooli etc., între care se formează legături prin punți de hidrogen. În acest din

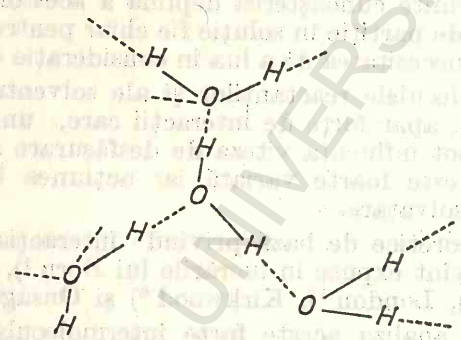
---

[1]) M. Born, *Z. Phys.*, 1, 45 (1920).
[2]) P. Debye, *Z. Phys.*, 21. 178 (1920).
[3]) J. E. Lenard-Jones, *Proc. Royal Soc.*, A 106, 463 (1924).
[4]) W. Keesom, *Z. Phys.*, 22, 129 (1921).
[5]) F. London, *Z. phys. Chem.*, B 11, 222 (1930); *Trans. Faraday Soc.*, 33, 8 (1937).
[6]) J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 2, 351 (1934).
[7]) L. Onsager, *J. Am.Chem.Soc.*, 58, 1486 (1936).

urmă caz, fiecare moleculă de alcool este implicată în două legături de hidrogen cu fiecare din cei doi vecini ai săi formînd lanțuri de molecule asociate :



Sub acest aspect, apa ocupă un loc special, fiecare moleculă formînd cu moleculele vecine, punți de hidrogen cu o geometrie tetraedrică care conduce la asociate tridimensionale [1,2]).



Asociatele moleculelor de solvenți se găsesc într-un echilibru dinamic cu monomerii. Gradul de asociere scade evident cu creșterea temperaturii. Dizolvarea de diverse substanțe, electroliți sau chiar neelectroliți [3]) deranjează structura lichidelor asociate.

1. TIPURI DE INTERACȚII

Acestea pot apărea sub cîteva forme principale : interacții electrostatice, interacții de dispersie, legături de hidrogen, complecși donor-acceptor.

Interacțiile dintre particulele în fază gazoasă [4]), respectiv în fază lichidă [5]), au fost tratate cuprinzător în volumul anterior. În cele ce urmează vom face o succintă prezentare a acestora cu referire în mod special la interacția dintre particulele dizolvate care joacă rol de reactanți și moleculele solventului în care urmează să se desfășoare reacția chimică.

I. *Interacții electrostatice* pot să apară între sarcina unei particule dizvolvate și moleculele solventului polar, deci o interacție de tip coulom-

[1]) W. Luck, *Forschr. chem. Forsch.*, **4**, 653 (1964).
[2]) E. Wicke, *Angew. Chem.*, **78**, 1 (1966).
[3]) F. Franks, D. J. G. Ives, *Quart. Rev.*, **2**, 1 (1966).
[4]) [5]) Vol. II, 1, cap. XVI și XXXV.

bian. Potrivit conceptelor de mecanică cuantică, la introducerea unei particule cu sarcină într-un mediu, are loc variația energiei acestuia [1]) de pe urma energiei de reorganizare, E_{reorg}. a moleculelor de solvent. Aceasta reprezintă energia necesară pentru a schimba echilibrul inițial de polarizare al solventului pur, prin polarizarea corespunzătoare stării noi rezultată în urma introducerii particulei cu sarcină. E_{reorg} poate fi aproximată prin relația :

$$E_{reorg} = \left(\frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}}\right)\frac{1}{8\pi}\int (D^0 - D)^2 \, dv, \qquad \text{(XVI, 1—1)}$$

în care D^0 și D sînt inducțiile electrostatice în prezența, respectiv în absența sarcinii particulei dizolvate. E_{reorg} depinde și de diferența din prima paranteză în care ε_{opt} este constanta dielectrică optică, iar ε_{st} cea statică la $\omega = 0$, în care ω este frecvența undelor de polarizare. O asemenea expresie este utilă pentru cinetica reacțiilor care implică ioni și dipoli în medii polare.

II. *Interacții de dispersie*, care apar în soluțiile ce conțin substanțe nepolare. Ele trebuie privite sub ambele aspecte : interacții între moleculele substanțelor dizolvate și interacții între aceste molecule și cele ale solventului.

Pentru primul caz este de menționat că interacția între două particule A și B dizolvate într-un solvent S este diferită de interacția lor în faza gaz. Energia efectivă de interacție dintre două molecule de CCl_4 în fază de gaz și în soluție benzenică, a fost calculată de Sinanoglu [2]) cu ajutorul relației :

$$E_{ef\,AB} = E_{gaz(AB)}(R_{AB})\left[1 - \frac{1}{n}\,\frac{\Phi}{1 - \left(\frac{a_{AB}}{R_{AB} - \bar{d}_{AB}}\right)^6}\right]. \qquad \text{(XVI, 1—2)}$$

În această expresie a_{AB} este distanța de apropiere maximă între A și B, $\bar{d}_{AB}$ este diametrul mediu de interacție al moleculelor complexe A și B dacă distanța între centrele lor este R_{AB}, iar Φ are o semnificație mai complexă :

$$\Phi = \Delta' D_S L_{AB}, \qquad \text{(XVI, 1—3)}$$

în care Δ' caracterizează energia medie de excitare :

$$\Delta' = \frac{\delta_S\,(\delta_A + \delta_B + \delta_S)}{(\delta_A + \delta_S)\,(\delta_B + \delta_S)} \simeq 3/4, \qquad \text{(XVI, 1—4)}$$

---

[1]) R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, V. G. Levich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 188, 383 (1969).

[2]) O. Sinanoglu, „Intermolecular Forces in Liquids", în S. G. Entelis, R. P. Tiger, „Reaction Kinetics in the Liquid Phase", traducere din l. rusă, New York, Toronto, 1976, p. 64.

δ fiind energia de excitare, proporțională cu cea de ionizare. L_{AB} este un parametru adimensional ce include în el dependența potențialului celor trei parteneri A, B și S de structura soluției și dimensiunile particulelor. D_S este determinat în ultimă instanță de indicele de refracție n_S al solventului, conform relației (vezi vol. I, 2, cap V):

$$D_S = \frac{\alpha_S}{R_S^2} \simeq \frac{n_S^2 - 1}{n_S^2 + 2}, \qquad \text{(XVI,1—5)}$$

R_S fiind raza sferei ce conține în medie o moleculă de solvent iar α_S polarizabilitatea moleculelor de solvent.

Pentru a se ține seama de pozițiile relative ale particulelor care interacționează trebuie luate în considerație toate transformările succesive ale păturilor de solvatare cînd reactanții A și B se apropie între ei. Figura XVI—1 ilustrează un astfel de model structural (unde fiecare structură corespunde la o valoare L_{AB}).

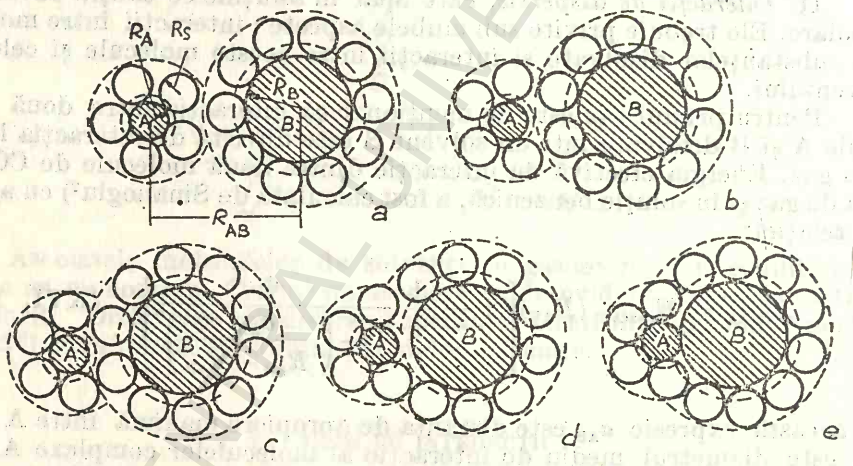


Fig. XVI—1. — Transformarea păturilor de solvatare la interacția dintre două particule.

Pornind de la structura *a* în care fiecare particulă are pătura sa de solvatare (spre ex. cu 5, respectiv cu 10 molecule de solvent) începe penetrarea uneia din particule în pătura celeilalte pînă cînd se realizează structura *e*. Aceasta se caracterizează prin formarea unei perechi de contact A—B cînd sînt expulzate molecule din pătura de solvatare, realizîndu-se o structură nouă cu un total de numai 12 molecule de solvent. Ca rezultat al unei astfel de comportări, energia efectivă a perechii de dispersie în lichid, este:

$$E_{ef\,AB} = -\frac{3}{2}\Delta' \frac{\delta_A \delta_B}{\delta_A + \delta_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R_{AB}^6} (a_S^y K), \qquad \text{(XVI, 1—6)}$$

în care K este o constantă adimensională depinzînd de geometria poziției particulelor, iar α_S^v polarizabilitatea solventului raportată la unitatea de volum :

$$\alpha_S^v = \frac{\alpha_S \rho_S N}{M_S} , \qquad \text{(XVI, 1—7)}$$

N fiind numărul lui Avogadro, iar ρ_S densitatea solventului.

Valoarea lui K poate varia ca urmare a fluctuațiilor numărului de coordinație din păturile de solvatare pentru distanțe R_{AB} foarte mici.

Energia interacției de dispersie dintre molecula dizolvată și solvent poate fi exprimată plecînd de la modelul lui Onsager[1,2]). Molecula polarizabilă se găsește în centrul unei sfere de rază r și interacționează cu moleculele dizolvate care formează un strat sferic de volum $dv = 4\pi R^2\, dR$, cum se vede în figura XVI—2. Expresia energiei de interacție este de forma :

$$dE_{disp} = -\frac{3}{2}\,\alpha\alpha_S \frac{II_S}{I + I_S}\,\frac{dv/v_S}{R^6} , \qquad \text{(XVI, 1—8)}$$

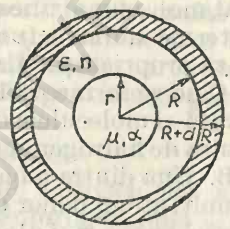


Fig. XVI — 2. — Diagrama pentru energia interacției de dispersie a unei molecule cu mediul.

în care α și α_S reprezintă polarizabilitatea substanței dizolvate, respectiv a solventului, I și I_S potențialele corespunzătoare de ionizare, iar $v_S = \frac{4}{3}\,\pi\, r_S^3$ volumul unei molecule de solvent cu raza van der Waals.

Operînd înlocuirile de rigoare se obține :

$$dE_{disp} = -\frac{9}{2}\,\frac{II_S}{I + I_S}\,\frac{\alpha\alpha_S}{r_S^3}\,\frac{dR}{R^4} . \qquad \text{(XVI, 1—9)}$$

Considerînd uniformă energia interacției de dispersie a particulelor cu mediul, ecuația (XVI, 1—9) conduce prin integrare la expresia :

$$E_{disp} = -\frac{9}{2}\,\frac{II_S}{I + I_S}\,\alpha\alpha_S\,\frac{1}{r_S^3}\int_r^\infty \frac{dR}{R^4} = -\frac{9}{2}\,\frac{II_S}{I + I_S}\,\frac{\alpha\alpha_S}{r_S^3}\left|-\frac{1}{3R^3}\right|_r^\infty =$$

$$= \frac{3}{2}\,\frac{II_S}{I + I_S}\,\frac{\alpha}{r^3}\,\frac{\alpha_S}{r_S^3} , \qquad \text{(XVI, 1—10)}$$

---

[1]) L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486 (1936).

[2]) H. Fröhlich, „Theory of Dielectrics, Dielectric Constants and Dielectric Loss", Oxford, 1958.

în care r este raza Onsager a moleculei dizolvate (apropiată de raza van der Waals). În baza egalității din (XVI, 1—4) se mai poate scrie :

$$E_{disp} = -\frac{3}{2}\frac{II_S}{I + I_S}\frac{\alpha}{r^3}\cdot\frac{n_S^2 - 1}{n_S^2 + 2}. \qquad \text{(XVI, 1—11)}$$

Cu ajutorul acestei relații se determină energia de solvatare datorată forțelor de dispersie care, după cum se vede, este proporțională cu factorul $(n_S^2 - 1)/(n_S^2 + 2)$ propriu solventului considerat. Exemplificăm prin energia de interacție între molecula de CO dizolvată în H_2O, folosind următoarele valori :

$$I_{CO} = 14{,}3 \text{ eV}; \ \alpha_{CO} = 1{,}99 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3; \ r_{CO} = 1{,}88 \text{ Å}$$

$$I_{H_2O} = 18 \text{ eV}; \ n_{H_2O}^{20^\circ} = 1{,}33.$$

S-a găsit astfel că $E_{disp} = 0{,}7$ eV/moleculă $\simeq 16$ kcal/mol.

III. *Legătura de hidrogen* apare ca energie de interacție la moleculele polare, fiind cu mult mai mare decît energia coulombiană sau de dispersie (3—8 kcal/mol, numai uneori putînd ajunge pînă la ~ 15 kcal/mol). Ea depinde puternic de structura partenerilor. Formarea unei astfel de legături afectează proprietățile fizico-chimice și deci comportarea moleculelor în soluție. Cînd se formează legături de hidrogen intermoleculare între molecula dizolvată și moleculele de solvent, avem de-a face cu o *solvatare specifică*. Legătura de hidrogen nu se poate forma decît între atomi electronegativi A și B. Una dintre molecule conține legătura A—H iar cealaltă, unul sau mai mulți atomi donor de electron, cînd se formează A—H...B. O astfel de specie apare mai ales cînd atomii A și B sînt O,N,F (mai rar S și Cl). Totuși și legătura C—H poate participa la formarea unei punți de hidrogen care trebuie să fie foarte polarizată datorită prezenței unei grupe puternic electronegative (ex. în cloroform sau acid cianhidric). Într-un asemenea complex cu legătură de hidrogen distanța între atomii A și B devine mai mică decît cea calculată din razele van der Waals corespunzătoare. Din acest motiv, și pentru faptul că în timpul formării legăturii de hidrogen, legătura A—H se polarizează și se alungește, are loc o schimbare netă a reactivității compusului ce conține grupa A — H. La aceasta contribuie redistribuția densității de electroni pe atomii A și H.

Energia legăturii de hidrogen ca și proprietățile fizico-chimice ale soluției după formarea ei ca de ex. gradul de asociere al substanțelor dizolvate, constanta de complexare a dimerului sau asociatelor superioare pot fi obținute cel mai frecvent prin studii spectrale de IR, UV și RMN ale compușilor capabili să formeze legături de hidrogen sau prin măsurarea căldurilor de solubilizare și a constantei dielectrice a sistemelor binare.

Expresia calculată pentru energia legăturii de hidrogen între moleculele AH și B, plasate la o distanță suficient de mare, potrivit mecanicii cuantice, este :

$$E(r, R_{HB}) = E_1(r, R_{HB}) + E_2(R_{HB})\beta(r) - E_3(R_{HB}), \qquad \text{(XVI, 1—12)}$$

în care E_1 este energia electrostatică între A — H și B compusă din energiile de interacție coulombiană E_1' între H^+ și atomul B iar E_1'' între ato-

mii H și B deci : $E_1 = E_1'(1 - \beta) + E_1''\beta$ în care β este fracția norului de electroni la legătura A — H, pro atom de H, în complexul A — H···B ; E_2 reprezintă energia de repulsie a atomilor H și B care ar rezulta dacă legătura între H și B ar fi fost homeopolară ($\beta = 1$) ; E_3 este energia de interacție donor-acceptor H···B, a cărei mărime depinde de β în sensul că devine zero cînd se formează legătura chimică între H și B ($\beta = 1$) și își atinge valoarea sa de vîrf cînd $\beta = 0$. Dacă $\beta < 1$ repulsia între H și B va fi mai mică decît în legătura covalentă, astfel că va apărea o atracție între A — H și B ca rezultat al interacției donor-acceptor prin perechea de electroni a lui B. Figura XVI—3 ilustrează schematic geometria formării unei astfel de legături de hidrogen.

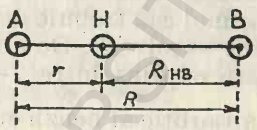


Fig. XVI—3. — Distribuția atomilor în cel mai simplu complex cu formarea legăturii de hidrogen.

Din sistematizarea materialului experimental rezultă[1]) că legăturile de hidrogen pot să se formeze între atomul de H acid al unei molecule (donoare) și un atom bazic al altei molecule (acceptoare). Capacitatea donoare a unei substanțe merge într-o primă aproximație paralel cu aciditatea și crește în seria următoare :

Amide < Alcooli < Fenoli < Acizi carbonici

Constantele de asociere ale legăturilor de hidrogen pot ajunge pînă la $10^3\ l \cdot mol^{-1}$, ceea ce conduce la entalpii de formare pînă la — 4 kcal/mol. Pentru a se putea forma legături de hidrogen este deci esențial un solvent protic ca : apa, alcoolii, amidele acide cu grupe NH libere etc.

Formarea legăturilor de hidrogen între reactant și solvent poate explica uneori schimbări ce survin în cinetica unei reacții chimice.

IV. *Complecșii donor-acceptor* sînt mai rar întîlniți decît complecșii cu legături de hidrogen. Ei apar ca urmare a unui transfer parțial de unul sau doi electroni de la o moleculă donoare la una acceptoare ; de obicei, acești complecși sînt nestabili de aceea nu se pot separa din soluție [2]). Viteza de formare a unor astfel de complecși este foarte mare și nu poate fi măsurată decît cu metodele de relaxare sau curgere, specifice reacțiilor rapide.

Moleculele donoare de electron pot fi de tip π ca olefinele, hidrocarburile acetilenice și compușii aromatici capabili să transfere electroni π, sau de tip *n* cum sînt substanțele organice ce conțin O, N, S etc., adică ce posedă o pereche de electroni neparticipanți, localizați pe orbitali atomici. Moleculele donoare au potențiale joase de ionizare, deci sînt baze Lewis. Acceptorii, în schimb, posedă orbitale vacante joase, au deci o mare afinitate pentru electroni, și sînt acizi Lewis. Din această categorie fac parte halogenurile metalice de tipul : $AlCl_3$, BF_3, $SnCl_4$ etc., iar dintre substanțele organice, compușii aromatici ce conțin substituenți electronegativi în ciclu. Solvenții organici care conțin grupe donoare de proton

[1]) G. C. Pimentel, A. L. Mc Clellan, „The Hydrogen Bond", New York, 1960.
[2]) G. Briegleb, „Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe", Berlin, 1961.

sînt de asemenea buni acceptori. Teoria lui Mulliken[1,2]) presupune existența unei rezonanțe între starea necomplexată și cea în care componenții sînt legați printr-o legătură semipolară formată la transferul unui electron de la D la A adică ($D^+—A^-$). Formarea complexului cu transfer de sarcină CTC stabilizează compusul molecular donor-acceptor [3–6]).

În ceea ce privește cinetica reacțiilor în soluție, aceste procese de complexare sînt interesante în două situații :

— cînd complecșii sînt formați între moleculele de solvent și de reactant, ceea ce afectează reactivitatea reactantului în reacția studiată ;

— cînd complexul se formează între două molecule reactante fiind un intermediar într-o reacție complicată, în care caz trebuie lămurit în ce măsură mediul afectează constanta de echilibru a complexării.

În primul caz trebuie determinată constanta de formare a complexului reactant — solvent. De obicei potențialul de ionizare al unui astfel de solvent este cuprins între 7—12 eV. Dependența între frecvența maximului de absorbție al benzii cu transfer de sarcină $\overset{*}{\nu}$ și potențialul de ionizare I_S al solventului este dată de relația :

$$h\overset{*}{\nu} = I_S + C + \frac{2\beta^2}{I_S - C}\,, \qquad \text{(XVI,1—13)}$$

în care C și β sînt constante ce depind de tipul acceptorului. Constanta de formare a unui complex donor-acceptor cu solventul, se determină uzual spectrofotometric într-un mediu inert, variind sistematic concentrația reactantului în prezența unui exces de solvent ($c_D \gg c_A$).

În cazul cînd complexul se formează între doi reactanți, ca intermediar de reacție, este de așteptat un efect pronunțat al constantei dielectrice a mediului asupra constantei de formare a complexului K, chiar și în cazul moleculelor nepolare.

În general constantele de formare ale complecșilor cu transfer de sarcină pot atinge valori de 10^4 l · mol^{-1}, $\Delta G^0 = -6$kcal/mol iar căldura de formare poate ajunge pînă la —12 kcal/mol.

În paragraful următor sînt reluate tipurile de solvatare mai frecvente, cu un rol important în cinetica reacțiilor în soluție.

2. SOLVATAREA IONILOR

În cazul soluțiilor în care pot avea loc solvatări, gradul de solvatare al reactanților și al complexului activat au o influență deosebită asupra vitezei de reacție. De aceea, în cele ce urmează se vor face cîteva precizări privind solvatarea substanțelor, absolut indispensabile pentru înțelegerea rolului ei în cinetica reacțiilor chimice ce decurg în soluție.

---

[1]) R.S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 801 (1952).
[2]) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 811 (1952).
[3]) R. S. Mulliken, W. B. Person, *Annu. Rev. Phys. chem.*, 13, 107 (1962).
[4]) W. P. Parini, *Usp. Chim.*, 31, 822 (1962).
[5]) E. N. Gurianova, *Usp. Chim.*, 37, 1982 (1968).
[6]) H. A. Bent, *Chem. Reviews*, 68, 587 (1968).

În cazul ionilor, s-au elaborat numeroase studii privind hidratarea lor iar în ultima vreme, solvatarea în diverși solvenți neapoși. Cînd solvatarea conduce la formarea unui complex trebuie să aibă loc, așa cum s-a menționat, o reorganizare a păturii electronice exterioare a ionului sau atomului implicat. Într-adevăr metodele RMN și difracția de raze X au oferit probe convingătoare că acești complecși de solvatare sînt de natură chimică, au dimensiuni finite și o compoziție stoechiometrică definită ce depinde de natura solventului.

2.1. SOLVATAREA ÎN SOLUȚII APOASE

Pentru a determina tipul de solvatare care are loc și energetica formării unui astfel de complex, datele experimentale privind solvatarea ionilor trebuie completate cu informațiile referitoare la căldura de solubilizare ΔH_0. Pentru diluție infinită ea este dată de relația :

$$\Delta H_0 = \Delta H_{ret} + \Delta H^{\pm}_{solv}, \qquad \text{(XVI, 2—1)}$$

în care ΔH_{ret} este energia de rețea reprezentînd variația în entalpie cînd ionii unui cristal sînt separați la distanță infinită, iar $\Delta H^{\pm}_{solv}$ este căldura totală de solvatare a ionilor pozitivi și negativi. ΔH_{ret} este pozitivă, în timp ce $\Delta H^{\pm}_{solv}$ negativă, astfel încît ΔH_0 pentru cei mai mulți electroliți în apă are valori cuprinse între —40 și +13 kcal/mol, determinabile calorimetric. Energia de rețea ΔH_{ret} se calculează fie din ciclurile clasice termodinamice, fie cu ajutorul unor ecuații semiempirice[1,2]), astfel că rezultă imediat valorile lui $\Delta H^{\pm}_{solv}$. Datele arată că valoarea căldurii de solvatare descrește cu creșterea razei cationului sau anionului într-o serie de săruri cu sarcini identice.

O problemă importantă din termodinamica soluțiilor de electroliți o reprezintă separarea componentelor ionice din căldurile de solvatare ale sărurilor, ale căror rezultate sînt aplicate în cinetica reacțiilor chimice din soluție. În acest scop se folosesc calcule teoretice[3-5]) și relații semiempirice[6]). În general, aceste metode consideră că raza reală a ionilor din soluție nu corespunde cu raza lor din cristal. Se presupune că în jurul unui ion se formează două pături de solvatare[7]). Prima conține un număr de molecule de solvent în imediata vecinătate a ionului care se deplasează odată cu acesta în soluție. Numărul de coordinație depinde de natura ionului și a solventului și poate fi determinat experimental sau calculat folosind anumite modele teoretice. Pătura a doua de solvatare cunoscută ca solvatare secundară este formată din moleculele de solvent care nu fac parte din prima pătură dar care interacționează cu acestea astfel că ea poate afecta procesele ce au loc în soluție.

---

[1]) A. F. Kapustinski, *Zhur. Obshchei Khim.*, **13**, 497 (1943).
[2]) A. F. Kapustinski, K. B. Yatsimiski, *Zhur. Obshchei. Khim.*, **26**, 94 (1956).
[3]) D. Bernal, R. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).
[4]) E. Lange, K. R. Miscenko. *Z. phys. chem.*, A—**149**, 1 (1930).
[5]) W. Latimer, K. Pitzer, C. Slansky, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7 (1939).
[6]) G. A. Krestov, *Radiokhimiya*, **5**, 258 (1963).
[7]) J. Bockris, *Q.Rev. Chem. Soc.*, **3**, 173 (1949).

Într-adevăr, mișcarea termică a moleculelor de solvent este asigurată de vibrația lor în jurul unei poziții de echilibru. În cazul apei, acestei vibrații îi este caracteristică banda de la 150 cm^{-1} din spectrul Raman, bandă ce se deplasează la 210 cm^{-1} cînd apa este înghețată. Perioada de vibrație a moleculelor de apă în jurul poziției de echilibru este :

$$\tau_0 = \frac{2}{c\nu}, \qquad \text{(XVI, 2—2)}$$

c fiind viteza luminii iar ν frecvența de 150 cm^{-1}, care duce la valoarea $\tau_0 = 1{,}4 \cdot 10^{-12}$ s. În baza relației (XIV, 1—3) : $\tau = \tau_0 e^{E/RT}$, apreciind pe E cu o valoare aproximativ de 4,6 kcal/mol se obține pentru τ, durata unei întîlniri, valoarea $1{,}7 \cdot 10^{-9}$ s. Se poate trage concluzia că molecula de H_2O execută aproximativ 1 000 de vibrații în jurul poziției de echilibru înainte de a se deplasa către o nouă poziție, tranziție ce necesită energia E. În prezența unui ion, durata de rămînere în jurul poziției de echilibru se schimbă, $\tau_{ion} \neq \tau$ și bariera de potențial pentru tranziția către o nouă poziție de echilibru se schimbă și ea, astfel că :

$$E_{ion} = E + \Delta E_{ion}. \qquad \text{(XVI, 2—3)}$$

ΔE_{ion} ca și raportul τ_{ion}/τ sînt mărimi caracteristice soluției care arată cît de puternică este solvatarea ionului. Prin analogie, perioadei τ_{ion} îi revine expresia :

$$\tau_{ion} = \tau_0' e^{E_{ion}/RT}. \qquad \text{(XVI, 2—4)}$$

Teoria lui Samoilov[1]) arată că în vecinătatea sa ionul influențează mișcarea de deplasare a moleculelor de apă. Dacă moleculele de apă din pătura primară de hidratare sînt puternic legate de ion, mișcarea de translație a ionului în vecinătatea moleculelor de apă este micșorată. O creștere a frecvenței de schimb aduce după sine o slăbire a hidratării ionului. Sub acest aspect se deosebesc practic două cazuri de hidratare :

— pozitivă cînd $\Delta E_{ion} > 0$ și $(\tau_{ion}/\tau) > 1$, schimbul moleculelor de apă de lîngă ioni producîndu-se mai puțin frecvent decît schimbul dintre moleculele de apă din restul soluției. În acest caz este vorba de o legătură efectivă a moleculelor de H_2O cu ionii apropiați, ceea ce se evidențiază la Mg^{++}, Li^+, Na^+ etc.

— negativă cînd $\Delta E_{ion} < 0$ și $(\tau_{ion}/\tau) < 1$, moleculele de apă apropiate de ioni schimbîndu-se mai frecvent decît moleculele de apă din restul soluției cum se întîmplă la K^+, Cs^+, Cl^-. Granița dintre cele două tipuri de hidratări corespunde cazului $\Delta E_{ion} = 0$ și $(\tau_{ion}/\tau) = 1$. Evident, valoarea lui ΔE_{ion} depinde de raza ionului și structura sa electronică.

Pentru a se putea explica rolul solvatării într-o reacție chimică între ioni trebuie evaluate energiile lor de solvatare. Modelele electrostatice elaborate în acest scop sînt discutate pe larg în capitolul XVII.

---

[1]) O. Ya. Samoilov, „Structure of Aqueous Solutions of Elektrolytes and Hydration of Ions", traducere din l. rusă, 1957.

Vom schița totuși cîteva aspecte ale problemei folosind relația lui Born[1]) pentru calcularea energiei de solvatare. Ea redă variația energiei libere*) pro ion, cînd un ion este transferat din vacuum în soluție (per ion-gram) :

$$\Delta G_{solv} = -N\left(\frac{z^2e^2}{2r} - \frac{z^2e^2}{2\varepsilon r}\right) = -\frac{Nz^2e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right), \quad \text{(XVI, 2—5)}$$

în care ε este constanta dielectrică. Această relație cere o variație liniară ΔG_{solv} funcție de $1/r$ care în general nu este fidel verificată experimental. Explicația constă în faptul că la deducerea ecuației lui Born s-a plecat de la unele ipoteze simplificatoare : considerarea razei ionului în soluție egală cu aceea a particulei în faza gazoasă și ignorarea descreșterii constantei dielectrice a soluției pînă la o valoare limită ε_{lim} în vecinătatea ionului (saturarea dielectrică).

Laidler[2]) a calculat pe ε_d, constanta dielectrică diferențială, pentru diferite distanțe de centrul ionului, sumarizînd rezultatele în figura XVI—4, din care apare evident cît de important este fenomenul de saturare dielectrică.

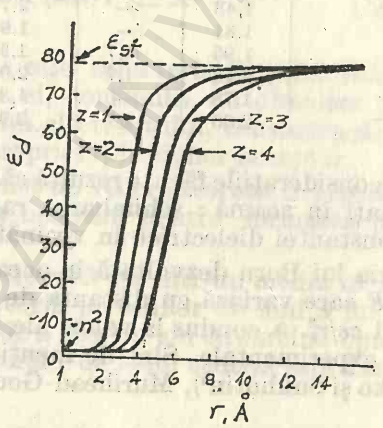


Fig. XVI—4. — Dependența constantei dielectrice diferențiale a apei, de distanța față de centrul ionului.

Din aceste curbe în formă de S rezultă bunăoară că, pentru ionii trivalenți și tetravalenți, chiar și la distanțe mari de centrul ionului (9—10 Å) comparativ cu prima sferă de coordinare, constanta dielectrică nu atinge încă valoarea apei pure, în timp ce la ionii monovalenți ea se realizează la distanțe mult mai mici.

Teoria arată că în apropierea imediată a ionului, unde tăria cîmpului electric F este foarte mare, ε își atinge valoarea sa minimă ε_{lim} numită și constantă dielectrică optică pentru a o deosebi de constanta dielectrică statică ε_{st} măsurată la frecvențe convenabile, de 10^2—10^3 Hz.

---

*) În această secțiune, pentru entalpia liberă ΔG, numită și energie liberă Gibbs se va folosi denumirea de „energie liberă" așa cum este utilizată cu precădere, în literatura privind cinetica reacțiilor din soluție.

[1]) M. Born, *Z. Phys.*, **1**, 45 (1920).

[2]) J. K. Laidler, *Canad.J.Chem.*, **37**, 138 (1959).

Se găsește astfel că ε_{lim} în apă, în apropierea unui ion este 1,78. O concluzie foarte interesantă care se desprinde din studiile lui Izmailov[1]) este că independent de valoarea constantei dielectrice macroscopice a solventului, valoarea lui ε_{lim} este aproximativ aceeași în vecinătatea unui anumit ion. Această afirmație rezultă din valorile lui ΔG_{solv} găsite pentru un anumit ion în solvenți cu constante dielectrice diferite. O astfel de comportare pledează pentru ideea că solvatarea este de fapt *complexarea ionului cu solventul* și este ilustrată în tabloul XVI—1 întocmit cu date din literatură[2]).

TABLOUL XVI—1

Date comparative între raza ionului din rețeaua cristalină (r) și raza Stokes (R) în diferiți solvenți la 25°C

Ionul	r, Å	R, Å				
		DMSO	DMF	DMA	Metanol	Acetonă
Li^+	0,60	—	4,1	—	3,8	3,7
Na^+	0,95	3,2	3,4	3,5	3,3	3,4
K^+	1,33	3,0	3,3	3,5	2,9	3,3
NH_4^+	1,48	—	2,7	—	—	2,8
Cl^-	1,81	—	1,9	—	2,9	2,6
Br^-	1,95	1,7	1,9	2,1	2,7	2,3
I^-	2,16	1,7	2,0	2,1	2,4	2,4
NO_3^-	1,78	—	1,8	—	—	2,2
ClO_4^-	2,00	1,7	2,9	2,1	2,1	2,3

Din considerațiile făcute rezultă că doi factori sînt esențiali și ca atare trebuie luați în seamă : schimbarea razei ionului în soluție și valoarea reală a constantei dielectrice în vecinătatea ionului ε_{lim}.

Teoria lui Born dezvoltată în această direcție[3,4]) ținînd cont de tăria cîmpului F care variază cu distanța de centrul ionului, ca și de corelația dintre ε și ze/r_i^2, a condus la valori ale lui ΔG_{solv} în mai bună concordanță cu datele experimentale. Sînt de menționat și metodele de calcul ale lui Mishchenko și Sukhotin[5]), Murihead-Gould și Laidler[6]) și Entelis și Tiger[7]).

2.2. SOLVATAREA ÎN SOLUȚII NEAPOASE

Dispunem astăzi de un număr suficient de date care demonstrează că și în soluțiile apoase o fracțiune apreciabilă de ioni se găsesc sub formă de perechi de ioni (sau chiar agregate mai complexe) legați între ei prin forțe electrostatice. Cu atît mai mult în soluții neapoase caracterizate de un ε mai mic decît al apei vor predomina astfel de ioni asociați.

---

[1]) N. A. Izmailov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **149**, 884 (1963).
[2]) M. B. Reynolds, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1709 (1948).
[3]) K. J. Laidler, C. Pegis, *Proc. Royal Soc.*, A **24**, 80 (1957).
[4]) E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 572 (1964).
[5]) K. P. Mishchenko, A. M. Sukhotin, *Zhur. Fiz. Khim.*, **27**, 26 (1953).
[6]) J. S. Murihead-Gould, K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 944 (1967).
[7]) S. G. Entelis, R. P. Tiger, „Reaction Kinetics in the Liquid Phase", traducere din limba rusă, New York, Toronto, 1976, p. 89.

În general, formarea ionilor în soluție la dizolvarea unei substanțe într-un solvent, poate avea loc ca rezultat al disocierii electrostatice sub efectul constantei dielectrice, din cauza interacțiilor chimice specifice cu solventul. Sînt considerate substanțe ionofore cele care disociază la introducerea lor în-tr-un solvent ca de ex. : cristalele ionice, cînd *constanta dielectrică* a solventului are un rol principal în procesul de disociere. Cealaltă categorie de substanțe, ionogene, este reprezentată de compușii moleculari care formează ioni în soluție datorită solvatării specifice a cationului sau anionului de către moleculele solventului. În acest caz, rolul important în procesul de disociere îl joacă *natura chimică a solventului* și nu constanta lui dielectrică.

Făcînd abstracție de această diferențiere după natura forțelor care produc disocierea, mecanismul ei este redat prin următoarea secvență de echilibre pornind de la substanța inițială nedisociată XY la ionii liberi în soluție X^+ și Y^- prin intermediul perechii de ioni de contact $X^+ Y^-$ și al perechii de ioni separată prin solvatare $X^+(solv)Y^-$:

$$X\,Y \rightleftarrows X^+Y^- \rightleftarrows X^+(solv)Y^- \rightleftarrows X^+ + Y^- \qquad \text{(XVI, 2—5')}$$

Stabilitatea perechii de ioni este caracterizată prin valoarea constantei de asociere sau reciproca ei, constanta de disociere K_d în ioni liberi. Ea depinde desigur de natura electrolitului, constanta dielectrică a mediului, de temperatura și de proprietățile donor-acceptor.

O problemă esențială din punct de vedere teoretic o reprezintă posibilitatea de a determina distanța necesară pentru formarea perechii de ioni din doi ioni diferiți.

Dacă se consideră ionii sfere de rază $a/2$ într-un mediu de constantă dielectrică ε, în concordanță cu teoria perechilor de ioni a lui Bjerrum[1] (cap. XVIII), probabilitatea $P(r)$ de a găsi un ion cu sarcină opusă într-un strat sferic de grosime dr la o distanță r de ionul central este dată de relația :

$$P(r)dr = \frac{4\pi r^2 dr}{V} e^{-E/kT}, \qquad \text{(XVI, 2—6)}$$

în care factorul preexponențial caracterizează fracția din volumul mediu V al ionului reprezentată de sfera de rază r și grosime dr iar factorul exponențial caracterizează interacțiile electrostatice ale ionilor a căror energie $E = -e^2/r\varepsilon$. În figura XVI — 5 este redat aspectul funcției de distribuție $P(r)$ care prezintă o valoare de minim pentru $r = e^2/2\varepsilon kT = r_{crit}$. Aceasta înseamnă că un ion care se găsește la distanța $r < r_{crit}$ rămîne în contact cu contra ionul cu care formează perechea, iar ionul care se găsește situat în afara sferei de rază $r = r_{crit}$, rămîne liber.

---

[1]) N. Bjerrum, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, 5, 125 (1926).

Integrarea ecuației (XVI, 2—5) conduce la fracția de perechi de ioni x:

$$x = \int_a^{crit} \frac{4\pi r^2}{V} e^{-e^2/\varepsilon kT}\, dr. \qquad \text{(XVI, 2—7)}$$

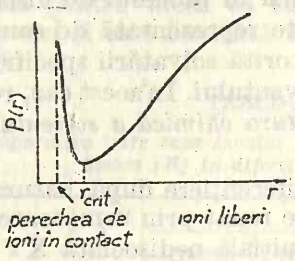


Fig. XVI—5. — Variația funcției de distribuție $P(r)$ funcție de r la formarea perechii de ioni.

Limita inferioară de integrare a, reprezintă distanța maximă posibilă între ionii din perechea de contact. Efectuarea integralei conduce la expresia:

$$x = \frac{4\pi\beta^3}{V} Q(b), \qquad \text{(XVI, 2—8)}$$

în care $\beta = e^2/\varepsilon kT$ iar $Q(b)$ este o funcție integrală complexă a lui b ($b = e^2/\varepsilon akT$), ale cărei valori numerice sînt consemnate în lucrarea lui Fuoss și Krauss[1]). Teoria lui Bjerrum conduce, așa cum s-a arătat în volumul anterior[2]), la următoarea expresie a constantei de formare a perechii de ioni K_a (l.mol^{-1}) sau a constantei de disociere K_d (mol·l^{-1}) pentru o soluție la diluție infinită

$$K_d = \frac{1}{K_a} = \frac{4\pi N}{1\,000}\left(\frac{e^2}{\varepsilon kT}\right)^3 Q(b). \qquad \text{(XVI, 2—9)}$$

Prin determinarea lui K_d în solvenți cu valori diferite ale lui ε se poate evalua grafic din pantă, valoarea distanței maxime (a) dintre ioni, la formarea perechii de ioni. Astfel, în absența efectelor specifice de solvent, cînd se iau în considerație numai efectele electrostatice, se verifică experimental o relație liniară de tipul [3,4]):

$$\ln K_a = \ln K_a' + \frac{e^2}{a\varepsilon kT}, \qquad \text{(XVI, 2—10)}$$

în care K_a' reprezintă constanta de disociere a unei perechi de ioni ipotetică, formată din două particule sferice fără sarcină. Deducerea teoretică

---

[1]) R. M. Fuoss, O. A. Krauss, *J.Am.Chem.Soc.*, **55**, 21 (1933).
[2]) Vol. II, 1, ec. (XLVI, 4—10).
[3]) J. T. Denison, J. B. Ramsey, *J.Am.Chem.Soc.*, **77**, 2615 (1955).
[4]) Y. H. Inami, H. K. Bodenseh, J. B. Ramsey, *J.Am. Chem.Soc.*, **83**, 4745 (1961).

a acestei relații se datorește lui Gilkerson[1]) și Fuoss[2]). Această relație permite, cum se vede, calcularea lui a. Bodenstein și Ramsey[3]) au ilustrat convingător valabilitatea acestei relații studiind dependența constantei de asociere K_a referitoare la n-$(C_3H_7)_4N^+Br^-$ în solvenți a căror constantă dielectrică variază pe domeniul 10—40. Figura XVI—6 prezintă comportarea experimentală găsită.

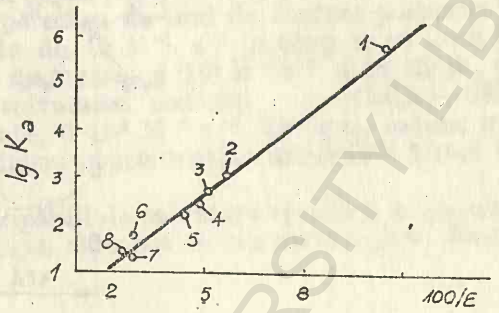


Fig. XVI —6.— Dependența lg K_a funcție de 1/ε pentru perechea de ioni $(n\text{-}C_3H_7)_4N^+Br^-$ în: [1]) CH_3CHI_2; [2]) $CH_3CHOHCH_3$; [3]) $n\text{—}C_3H_7OH$; [4]) CH_3COCH_3; [5]) C_6H_5COBr; [6]) $C_2H_5CON(CH_3)_2$; [7]) $HCON(CH_3)_2$; [8]) $CH_3CON(CH_3)_2$

În exemplul considerat valoarea lui a, rezultată din pantă, este de $4{,}11\cdot10^{-8}$cm.

Dacă însă are loc o solvatare specifică a ionilor sau a perechii de ioni atunci procesul disocierii este afectat, încît chiar în doi solvenți de natură chimică similară și deci de constante dielectrice ε practic egale, constantele de disociere determinate diferă între ele. Astfel, constantele de disociere din seria picraților de amoniu în nitrobenzen și piridină diferă sensibil între ele datorită foarte probabil formării de legături de hidrogen ale ionului de amoniu cu piridina care facilitează disocierea perechii de ioni. Așadar, în prezența efectelor specifice de solvent se poate întîmpla ca reprezentarea grafică a ecuației (XVI, 2—9) să nu mai conducă la o dreaptă. În figura XVI-7 este prezentat un astfel de exemplu prin disocierea bromurii de tetrabutil-amoniu în amestecuri de solvenți[4]).

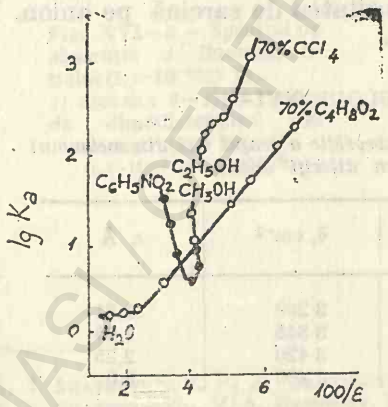
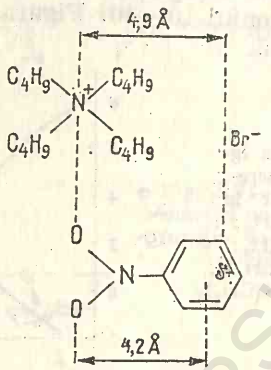


Fig. XVI—7. — Dependența lg K_a funcție de 1/ε pentru $(n\text{-}C_4H_9)_4N^+Br^-$ în solvenți micști.

[1]) W. R. Gilkerson, *J.Chem.Phys.*, **25**, 1199 (1956).
[2]) R. M. Fuoss, *J.Am.Chem.Soc.*, **80**, 5059 (1958).
[3]) H. K. Bodenstein, J. B. Ramsey, *J.Phys.Chem.*, **69**, 543 (1965).
[4]) J. B. Hyne, *J.Am.Chem.Soc.*, **85**, 104 (1963).

În acest caz, existența unei corespondențe „geometrice" între perechea de ioni și molecula de nitrobenzen ca solvent, facilitează formarea unui complex de tipul:



În prezența metanolului devine posibilă disocierea acestui complex datorită formării legăturilor de hidrogen conform schemei:

$$(n-C_4H_9)_4\overset{+}{N}\cdots O_2N-C_6H_5 \quad Br^- \quad \underset{\rightleftharpoons}{\overset{CH_3OH}{\longrightarrow}} \quad (n-C_4H_9)_4\overset{+}{N}\cdots O_2N-C_6H_5 \quad + \quad Br^-\cdots HOCH_3$$

Constanta de asociere determinată experimental pentru $(C_4H_9)_4N^+Br^-$ în CH_3OH la 25°C are valoarea 65,2 $l \cdot mol^{-1}$, iar căldura de complexare — 6,65 kcal/mol o valoare similară cu energia de formare a legăturii de hidrogen confirmînd tipul de solvatare specifică care a avut loc.

Abilitatea anionilor de a forma legături de hidrogen cu alcoolii depinde de raza lor și deci de densitatea de sarcină pe anion. În tabloul XVI—2 este ilustrat acest lucru.

TABLOUL XVI—2

Deplasarea frecvenței de absorbție a grupei OH din metanolul complexat cu diferiți anioni [1])

Sarea	$\tilde{\nu}$, cm^{-1}	r, Å
$(C_4H_9)_4NCl$	3 290	1,81
$(C_4H_9)_4NBr$	3 365	1,95
$(C_4H_9)_4NNO_3$	3 420	2,25
$AgClO_4$	3 450	3,0

Cationii în schimb sînt solvatați mai puternic în solvenți donori de electroni cu o bazicitate mare (ca esterii și eterii, cetonele, amidele, sulf-

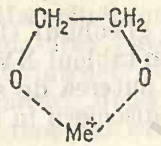
[1]) J. Butalini, K. H. Stern, *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 4362 (1961).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

oxizii)[1-3]. Complexarea lor cu solventul are de asemenea o mare influență asupra disocierii perechii de ioni de contact, în ioni liberi, și anume asupra etapei ce include perechea de ioni separată prin solvatare, din ecuația (XVI, 2—5′).

Datele lui Shinora și colab. ilustrează acest lucru prin reacția de polimerizare anionică a stirenului în tetrahidrofuran cu adaos de eter dietilic al tetraetilen-glicolului, un agent puternic de solvatare. Constanta de viteză a creșterii lanțului cu perechea de ioni de contact polistirenil-sodiu ... $—CH(R)—CH_2^-Na^+$ este de 10 $M^{-1} \cdot s^{-1}$ în timp ce cu ionii liberi ... $—CH(R)—CH_2^-$ mult mai mare, $6 \cdot 10^4$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$ și în sfîrșit, cu perechea de ioni separată prin solvatarea sodiului ... $—CH(R)—CH_2^-$ $(solv)Na^+$ diferită de cea dinainte, $6 \cdot 10^3$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$. Desigur, natura solventului poate afecta raportul dintre concentrațiile diferitelor forme de perechi de ioni.

Eterii etilenglicolului sînt capabili de solvatare specifică a cationului, grație celor doi atomi de oxigen care pot forma un complex donor-acceptor cu acesta, de tipul:



Formarea complexului poate fi uneori urmărită spectrofotometric așa cum arată figura XVI—8[4]) pentru fluorenil litiul în dioxan. La adaosul

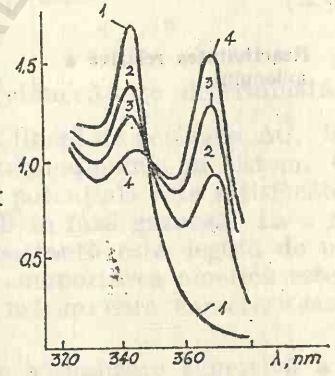


Fig. XVI—8.— Spectrul de absorbție al fluorenil litiului ($1{,}4 \cdot 10^{-3}$M) în: *1*) dioxan; *2—4*) la adaos de dimetileterglicol în concentrațiile $6 \cdot 10^{-3}$; $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ și $2{,}4 \cdot 10^{-2}$.

[1]) A. I. Shatenshtein, E. A. Yakovleva, *Dokl.Akad.Nauk SSSR*, **146**, (1109 (1962).
[2]) A. I. Shatenshtein, V. A. Bessonov, E. A. Yakovleva, *Zhur. Obshch. Khim.*, **36**, 1362 și 2040 (1966).
[3]) M. Shinora, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2175 (1968).
[4]) L. I. Chan, K. H. Wong, T. E. Hogen, Esch, I. Smid, în „Simposium on Kinetics and Mechanism of Polyreaction", Preprints, Budapest, vol. 2, 1969, p. 35.

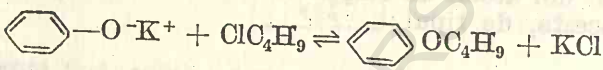
de dimetileter etilenglicol în conformitate cu reacția :

$$R^-Li^+ + n\,S \overset{K}{\rightleftarrows} R^-S^nLi^+$$

pentru care $K = \dfrac{[R^-][Me^+]}{[R^-Me^+][S]^n}$,

schimbarea spectrului electronic se datorește formării perechii de ioni separați prin solvatare, de către eterul glicolului folosit.

O consecință directă a solvatării nucleofile coordinative a ionilor este variația constantei de viteză a reacției care se produce cu participarea cationilor sau anionilor, datorită schimbării reactivității perechilor de ioni, solvatați de eterii glicolului. Un exemplu în acest sens îl constituie reacția de substituție nucleofilă :



efectuată în diferiți eteri ai glicolului $CH_3O(CH_2CH_2O)_n CH_3$. Așa cum rezultă din datele prezentate în tabloul XVI—3[1]), se vede ușor că valoarea vitezelor de reacție crește cu puterea de solvatare a solventului utilizat. Această creștere se datorește disocierii în anioni liberi care sînt reactanți nucleofilici mult mai activi.

TABLOUL XVI—3

Viteze de reacție relative, pentru substituția nucleofilă

n	1	2	3	4	6
Reactivitatea relativă a anionului	1	8	51	72	200

[1]) J. Ugelstad, A. Berge, H. Liston, *Acta.Chem.Scand.*, **19**, 208 (1965).

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

Capitolul XVII

TEORIA STĂRII DE TRANZIȚIE APLICATĂ LA CINETICA REACȚIILOR CHIMICE ÎN FAZĂ LICHIDĂ

1. SUPRAFAȚA DE ENERGIE A REACȚIILOR CHIMICE

Teoria lui Eyring privind formarea unui complex intermediar din reactanți, pentru apariția produșilor finali (tratată în Secțiunea I) a dezvăluit un lucru foarte important. La reacțiile complexe dintre moleculele poliatomice în faza gazoasă, a lua în considerație pentru descrierea comportării cinetice doar unicul parametru — distanța dintre centrele reactanților considerați sfere rigide — nu mai este suficientă. La reacțiile în soluție lucrurile se complică chiar și mai mult. O serie de autori au analizat această problemă. Astfel, Marcelin[1]) consideră mai potrivită tratarea unei reacții chimice drept deplasarea sistemului reactant de-a lungul suprafeței de energie potențială întrucît nu numai distanțele interatomice ci și unghiurile dintre legături, densitatea de electroni etc., toate contribuie la energia sistemului reactant care este o suprafață polidimensională în spațiul fazelor.

Teoria vitezelor absolute de reacție, conduce cum s-a arătat la expresia constantei de viteză:

$$k_2 = \varkappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_0^*/RT}. \qquad \text{(XVII, 1—1)}$$

Din această relație se vede că reacția chimică este determinată de fapt, nu de energia potențială ci de energia liberă de activare ΔG^*, bineînțeles în accepția stabilirii unui echilibru termodinamic în sistem. Conceptul uzual folosit, al suprafeței de energie potențială este satisfăcător aplicat la reacțiile dintre doi reactanți A și B în fază gazoasă. La o reacție în soluție însă, cînd fiecare particulă reactantă este legată de un număr relativ mare de molecule de solvent comportarea cinetică este descrisă mai bine de energia liberă și entropie, mărimi care caracterizează ansamble statistice de particule.

Lefler și Grünwald [2]) propun o vizualizare sugestivă a entropiei de activare pe suprafața de potențial prin trasarea unui set de căi de reacție care ating bariera de activare la aceeași valoare a energiei. Astfel în figura XVII—1*a* este reprezentat un sistem cu o barieră de energie caracterizată printr-un „pas" relativ lat cu pereții laterali cu înclinări domoale.

---

[1]) A. Marcelin, *Ann. Phys.*, 3, 158 (1965).

[2]) J. E. Lefler, E. Grünwald, „Rates and Equilibria of Organic Reactions", N. Y., 1963.

Se știe că :

$$\overset{*}{K} = \frac{F_X^*}{F_A F_B} e^{-E_0/RT}, \qquad \text{(XVII, 1—2)}$$

în care prin F s-au notat funcțiile corespunzătoare de partiție, iar cu E_0 diferența între energiile de zero pro mol ale complexului activat și reactanților inițiali. Pe de altă parte :

$$\overset{*}{K} = e^{-\Delta\overset{*}{H}_0/RT} e^{\Delta\overset{*}{S}_0/R}, \qquad \text{(XVII, 1—3)}$$

încît rezultă imediat :

$$\frac{F_X^*}{F_A F_B} e^{-E_0/RT} = e^{-\Delta\overset{*}{H}_0/RT} e^{\Delta\overset{*}{S}_0/R}. \qquad \text{(XVII, 1—4)}$$

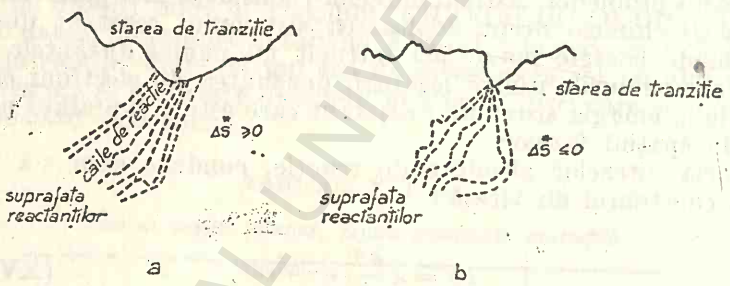


Fig. XVII—1. — Profilul barierei de energie, și entropia de activare: *a)* pozitivă și *b)* negativă.

Relația (XVII, 1—4) arată că într-un sistem avînd profilul barierei de energie ca în figura XVII-1*a* complexul activat are o entropie pozitivă și funcția sa de partiție are o valoare corespunzător mare, încît entropia de activare $\Delta\overset{*}{S}$ a unei astfel de reacții va fi pozitivă sau poate ajunge zero. Dacă din contră, sistemul este caracterizat ca în figura XVII—1*b* printr-un profil al barierei de energie în care „șeaua" stării de tranziție este mai curînd un „defileu" cu pereții laterali abrupți, atunci entropia unei astfel de stări este mai puțin pozitivă decît în cazul precedent și funcția de partiție corespunzătoare, cu valori mai coborîte. În această situație apare evident că orice cale în afară de aceea de-a lungul coordonatei de reacție, este practic imposibil de realizat fără o creștere considerabilă în energie. Entropia de activare a unei astfel de reacții este negativă.

Laidler și Polanyi[1]) imaginează o „suprafață de entropie" dependentă de temperatură pe care fiecare punct este o măsură a probabilității relative a unei configurații date, la temperatura considerată. Din combi-

[1]) K. J. Laidler, J. C. Polanyi, în „Progress in Reaction Kinetics", Oxford—London—N. Y. — Paris, vol. 3, 1965.

narea unei astfel de „suprafețe de entropie" cu „suprafața de energie potențială" rezultă „suprafața de energie liberă"a sistemului reactant unde punctul de cea mai joasă valoare este calea cea mai probabilă prin spațiul de configurație pentru reacția considerată, la o temperatură dată.

În cele mai multe cazuri valoarea de maxim a profilului energiei potențiale și energiei libere corespunde aceleiași valori a coordonatei de reacție. Totuși într-o serie de alte reacții studiate experimental s-au pus în evidență comportări care nu-și găsesc explicație [1,2]) decît dacă se admite că această coincidență nu este obligatorie.

În figura XVII—2 este schițată o astfel de situație.

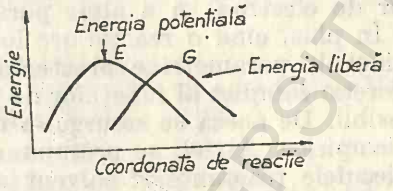


Fig. XVII—2. — Variația energiei potențiale și a energiei libere funcție de coordonata de reacție.

Aceasta înseamnă că punctul de maxim al profilului suprafeței de energie liberă G este caracteristic stării de tranziție (și nu cel al energiei potențiale E) întrucît descreșterea energiei libere este cea care determină evoluția spontană a sistemului către produșii de reacție.

Reacțiile monomoleculare de disociere a moleculelor complexe în radicali ca și reacția inversă de recombinare este unul din aceste exemple[2]). În figura XVII—3 este prezentat un astfel de caz.

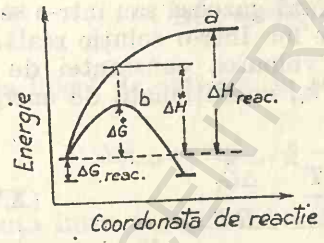


Fig. XVII—3. — Curba energiei potențiale (a) și a energiei libere (b) în cazul disocierii unei molecule complexe în radicali.

Se vede că în timp ce energia potențială a sistemului crește pînă la o valoare limită datorită disocierii, egală cu entalpia de reacție $\Delta H_{reac.}$, curba energiei libere trece printr-un maxim la o anumită valoare a coordonatei de reacție. Acesteia îi corespunde pe curba energiei potențiale un punct față de care se consideră $\Delta \overset{*}{H}$, care după cum se vede este în mod neobișnuit mai mică decît $\Delta H_{reac.}$. Într-o astfel de situație creșterea entropiei de activare se justifică prin înlocuirea gradelor de libertate de vibrație cu

[1]) K. J. Laidler, J. C. Polanyi, în „Progress in Reaction Kinetics" Oxford—London—N. Y. — Paris, vol. 3, 1965, p. 3.

[2]) C. Steel, K. J. Laidler, *J.Chem.Phys.*, 34, 1827 (1961).

cele de rotație internă. Cum din figura XVII—3, rezultă că $\Delta\overset{*}{H} > \Delta\overset{*}{G}$, atunci entropia de activare $\Delta\overset{*}{S}$ trebuie să fie pozitivă în baza relației:

$$T\Delta\overset{*}{S} = \Delta\overset{*}{H} - \Delta\overset{*}{G}. \qquad \text{(XVII, 1—5)}$$

De aceea astăzi, este din ce în ce mai mult acceptată ideea că starea sistemului reactant trebuie considerată în deplasarea sa pe suprafața energiei libere și nu a energiei potențiale[1,2,3]. Această mișcare arbitrară a unui punct în spațiul de configurație „energie liberă-coordonată de reacție" corespunde schimbării reale a lungimii legăturilor, unghiurilor, densităților de electroni și a altor parametri structurali ai moleculelor reactante. În plus, cînd o reacție are loc în soluție mai trebuie luați în considerație și alți parametri ce caracterizează mediul de reacție. Bineînțeles calculul teoretic complet al funcțiilor de partiție pentru astfel de sisteme nu este posibil. De aceea se recurge la modele simplificatoare și aproximații semiempirice. Astfel, se presupune că schimbul intens de energie dintre moleculele reactante și solvent asigură stabilirea unui echilibru statistic în sistem. Aceasta înseamnă că imediat după începerea reacției se poate atribui o energie liberă, practic oricărei configurații a moleculelor reactante, inclusiv a complexului activat pentru care se presupune că toate caracteristicile moleculare (lungimea legăturii, unghiuri etc., exceptînd coordonata de reacție) corespund unei energii libere minime.

Efectul de solvent și efectul de structură al reactanților asupra vitezei de reacție este reflectat în energia liberă a reactanților inițiali și a complexului activat. Cum însă, în general, nu se cunoaște în detaliu structura acestui complex activat, efectul de solvent asupra vitezei unei reacții elementare se poate calcula din variația energiei libere de activare care se obține pentru reacția ce decurge în fază gazoasă sau într-o soluție standard ideală, față de cazul cînd ea are loc într-o soluție reală.

În baza relației (XVII, 1—1) valoarea constantei de viteză ce decurge într-un anumit mediu lichid k_l, condiționată de energia liberă de activare, se mai poate scrie:

$$\ln k_l = \ln\varkappa \frac{kT}{h} - \frac{\Delta\overset{*}{G}_l}{RT}, \qquad \text{(XVII, 1—6)}$$

în care:

$$\Delta\overset{*}{G}_l = \overline{G^0_{\underset{X,l}{*}}} - (\overline{G^0_{A,l}} + \overline{G^0_{B,l}}), \qquad \text{(XVII, 1—7)}$$

cu $\overline{G^0_l}$ notîndu-se, după indicii respectivi, energiile libere parțiale standard ale complexului activat, respectiv ale reactanților A și B în mediu lichid pentru o concentrație standard de 1 M. La rîndul său:

$$\overline{G^0_{\underset{X,l}{*}}} = \overline{G^0_{\underset{0\,X}{*}}} + \Delta G_{\text{solv}\,\overset{*}{X}}, \qquad \text{(XVII, 1—8)}$$

[1] K. J. Laidler, J.C. Polanyi, op. cit.
[2] A. Streitwieser, „Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", New York, 1961.
[3] R. Bresslow, „Organic Reaction Mechanisms", New York, 1965.

respectiv

$$\overline{G^0_{1A,B}} = \overline{G^0_{0A,B}} + \Delta G_{\text{solv A,B}}, \qquad \text{(XVII, 1—8')}$$

în care prin $\overline{G^0_{0,X^*}}$ și $\overline{G^0_{0A,B}}$ s-au notat energiile libere parțiale standard în fază gazoasă sau în starea standard, a complexului activat, respectiv a reactanților, iar prin $\Delta G_{\text{solv}X^*}$ și $\Delta G_{\text{solv A,B}}$ s-au indicat energiile libere de solvatare ale complexului activat respectiv a reactanților A și B. Înlocuind pe $\Delta \overset{*}{G}_l$ din ec. (XVII, 1—6) se obține:

$$-RT \ln k_l = -RT \underline{\ln \varkappa} \frac{kT}{h} - [\overline{G^0_{*}} - (\overline{G^0_{A,l}} + \overline{G^0_{B,l}})]. \qquad \text{(XVII, 1—9)}$$
$$\quad X_l$$

Substituind în paranteză termenii respectivi cu egalitățile (XVII, 1—8) și (XVII, 1—8') rezultă expresia (XVII, 1—10):

$$[\overline{G^0_{0,X^*}} + \Delta G_{\text{solv}X^*} - \overline{G^0_{0,A}} - \Delta G_{\text{solv A}} - \overline{G^0_{0,B}} - \Delta G_{\text{solv B}}]. \qquad \text{(XVII, 1—10)}$$

Grupîndu-se convenabil termenii de aceeași natură și revenind la ecuația (XVII, 1—9) se obține:

$$-RT \ln k_l = -RT \ln \varkappa \frac{kT}{h} + \Delta \overset{*}{G}_0 + \Delta G_{\text{solv}}, \qquad \text{(XVII, 1—11)}$$

în care:

$$\Delta \overset{*}{G}_0 = \overline{G^{0*}_{X}} - \overline{G^0_{0A}} - \overline{G^0_{0B}} \qquad \text{(XVII, 1—12)}$$

este energia liberă de activare în solventul standard, iar

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{solv}\,X^*} - (\Delta G_{\text{solvA}} + \Delta G_{\text{solv B}}) \qquad \text{(XVII, 1—13)}$$

este diferența între energiile libere de solvatare ale complexului activat și reactanților A și B.

Dacă în ecuația (XVII, 1—11) primii doi termeni din membrul al doilea se regrupează sub forma:

$$k_0 = \varkappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta \overset{*}{G}_0/RT}, \qquad \text{(XVII, 1—14)}$$

notînd prin k_0 constanta de viteză a reacției ce decurge într-un solvent standard sau în fază gazoasă, ecuația devine:

$$-RT \ln k_l = -RT \ln k_0 + \Delta G_{\text{solv}} \qquad \text{(XVII, 1—15)}$$

BCUIAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd cont de semnificația lui ΔG_{solv} din ec. (XVII, 1—13) relația de mai sus se poate rescrie:

$$RT \ln \frac{k_0}{k_i} = \Delta G^{*}_{solv\,X} - (\Delta G_{solv\,A} + \Delta G_{solv\,B}) \quad \text{(XVII, 1—16)}$$

sau încă

$$-RT \ln \frac{k_i}{k_0} = \Delta G^{*}_{solv\,X} - \sum \Delta G_{solv\,A,B} \quad \text{(XVII, 1—17)}$$

Din termodinamica soluțiilor se cunoaște că pentru o concentrație standard 1 M, la trecerea unui mol de substanță dintr-o soluție ideală într-o soluție reală are loc o variație a potențialului chimic standard, respectiv a energiei libere parțiale standard:

$$\overline{G^0_{i_i}} - \overline{G^0_{0_i}} = RT \ln \gamma_i, \quad \text{(XVII, 1—18)}$$

unde prin γ_i s-a notat coeficientul de activitate al substanței. Dar diferența din membrul întîi este conform ecuației de tip (XVII, 1—8) și (XVII, 1—8′) tocmai ΔG_{solv}, deci:

$$\Delta G_{solv} = RT \ln \gamma \quad \text{(XVII, 1—19)}$$

Cum ΔG_{solv} se explicitează prin ec. (XVII, 1—13), unde fiecărui termen îi revine o expresie de tipul (XVII, 1—19), putem scrie:

$$\Delta G_{solv} = RT \ln \frac{\gamma^{*}_X}{\gamma_A \gamma_B}, \quad \text{(XVII, 1—20)}$$

Substituind această expresie în ecuația (XVII, 1—15) se obține în final:

$$RT \ln \frac{k_i}{k_0} = RT \ln \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{*}_X} \quad \text{(XVII, 1—21)}$$

în care raportul coeficienților de activitate este cunoscut sub denumirea de coeficientul sau factorul de activitate cinetic a lui Brönsted.

O asemenea relație dă seama, spre exemplu, de ce la cele mai multe reacții elementare monomoleculare, la care structura complexului activat este asemănătoare cu a reactantului și γ_A nu diferă sensibil de γ^{*}_X, raportul γ_A/γ^{*}_X este aproximativ egal cu unitatea; constanta de viteză din solventul investigat nu diferă în acest caz de cea din solventul standard sau din faza gazoasă luate ca referință așa cum s-a arătat în capitolul XIII. În schimb, în cazul reacției de descompunere a pentoxidului de azot în acid azotic sau diclorură de propilen, așa cum rezultă din ta-

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

bloul XIII-1 constanta de viteză este mai mică. O astfel de comportare se explică prin formarea unui complex între reactant și solvent care mărește energia de activare, scade pe γ_A și deci micșorează viteza reacției respective.

2. SOLVATAREA COMPLEXULUI ACTIVAT

Relația (XVII, 1—10) mai poate fi scrisă în modul următor dacă se regrupează sub forma a doi termeni:

$$\Delta\overset{*}{G}_l = \Delta\overset{*}{G}_0 + \Delta G_{solv}. \qquad \text{(XVII, 2—1)}$$

Ea redă variațiile energiei libere printr-un termen care se referă la trecerea sistemului reactant de la starea inițială la complexul activat și un al doilea care caracterizează diferența dintre solvatarea reactanților și a complexului activat.

Tot astfel fiecare din ceilalți parametri de activarepoate fi exprimat în același fel:

$$\begin{aligned} \Delta\overset{*}{H}_l &= \Delta\overset{*}{H}_0 + \Delta H_{solv}, \\ \Delta\overset{*}{S}_l &= \Delta\overset{*}{S}_0 + \Delta S_{solv}, \qquad \text{(XVII, 2—2)} \\ \overset{*}{E}_l &= \overset{*}{E}_0 + E_{solv}. \end{aligned}$$

Prin solvatare, mediul perturbă sistemul electronic și vibrațional al particulelor disolvate, producînd cum spune Turro[1]) o amestecare a nivelelor ceea ce conduce la apariția de stări noi fundamentale sau excitate ale reactanților. În aceste condiții suprafața de potențial ca și coordonata de reacție se schimbă, ceea ce produce o variație a valorii $\Delta\overset{*}{H}_0$ sau $\Delta\overset{*}{S}_0$ care se manifestă în ecuația constantei de viteză (XVII, 1—21).

Una din cauzele principale ale unei asemenea situații o reprezintă diferența între gradul de solvatare al reactanților și al complexului activat, redată în cele două variante posibile din figura XVII — 4 *a* și *b*. Astfel, în figura XVII—4 *a*, în cazul solventului II care solvatează mai puternic complexul activat decît solventul I, reacția este accelerată căci $\Delta\overset{*}{G}_l < \Delta\overset{*}{G}_0$ în timp ce dacă reactanții ar fi mai puternic solvatați decît complexul activat (ca în fig. XVII—4 *b*) procesul va fi încetinit căci $\Delta\overset{*}{G}_l > \Delta\overset{*}{G}_0$.

Așadar în lumina teoriei vitezelor absolute de reacție tratarea cantitativă a efectului de solvent se reduce la evaluarea entalpiilor, entropiilor și energiilor de solvatare sau a coeficienților de activitate ale reactanților și complexului activat. În acest scop, una din metodele frecvent utilizate în ultima vreme, o reprezintă determinarea experimentală a parametrilor de solvatare $\Delta G_{solv\ A,B}$, $\Delta H_{solv\ A,B}$ și $\Delta S_{solv}\overset{*}{\chi}$.

[1]) N. J. Turro, „Molecular Photochemistry", New York, 1965.

Astfel, pentru solvoliza clorurii de t-butil într-o serie de solvenţi, s-au obţinut valori diferite ale constantei de viteză care prezintă o variaţie liniară de tipul:

$$-RT\ln\frac{k_l}{k_g} = \Delta G_{\text{solv}\overset{*}{X}} - \Delta G_{\text{solv } C_4H_9Cl}. \qquad \text{(XVII, 1—17)}$$

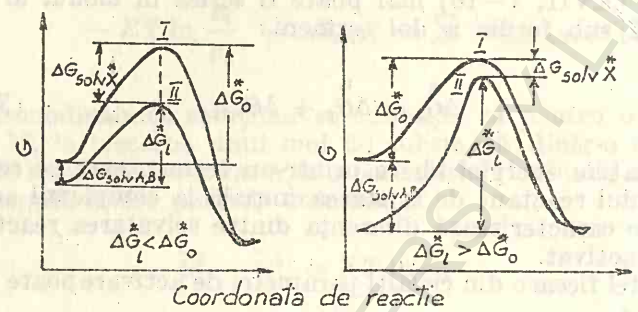


Fig. XVII—4. — Solvatarea preferenţială a complexului activat (*a*) şi a reactanţilor (*b*) într-un solvent mai puţin solvatant (I) şi mai mult solvatant (II).

Valorile energiilor libere de solvatare ale complexului activat şi reactantului funcţie de ln k_l/k_g prezintă aspectul din figura XVII—5, a două curbe parabolice[1]).

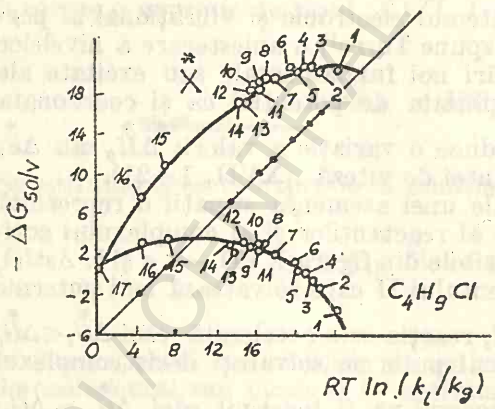


Fig. XVII—5. — Reacţia de solvoliză a clorurii de terţ-butil în diverşi solvenţi: *1*) apă; *2*) etilenglicol + 35,7% H_2O; *3*) etilenglicol + 27,7 % H_2O; *4*) etilenglicol + 15,5% H_2O; *5*) etilenglicol + + 7,4% H_2O; *6*) etilenglicol; *7*) metanol; *8*) acid acetic; *9*) *n*-butanol; *10*) *n*-hexanol; *11*) etanol; *12*) *n*-octanol; *13*) nitrometan; *14*) DMF; *15*) clorura *t*-butil; *16*) *n*-heptan; *17*) în fază gaz.

Ele pot da seama de contribuţia stării iniţiale şi a celei de tranziţie la variaţia vitezei de reacţie. Se observă că în regiunea de maxim a curbei referitoare la $\Delta G_{\text{solv}\overset{*}{X}}$, corespunzătoare solvenţilor cu polaritate mare, constanta de viteză variază datorită schimbării solvatării stării iniţiale a reactantului, clorura de t-butil în aceşti solvenţi. Din contră, în regiunea

[1]) Ş. G. Entelis, R. P. Tiger, „Reaction Kinetics in the Liquid Phase", traducere din l. rusă, New York, Toronto, 1976, p. 130.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de maxim de pe curba $\Delta G_{solvC_4H_9Cl}$ care corespunde unor solvenți cu polaritate mai mică, schimbarea constantei de viteză provine de pe urma variației solvatării complexului activat în acești solvenți. Se mai vede de asemenea că pentru cele mai coborîte valori ale constantei de viteză obținute în hidrocarburi, atît starea de tranziție cît și reactantul inițial își aduc aportul la variația constantei de viteză, contribuția lui ΔG^*_{solvX} fiind însă aproximativ dublă (cum reiese din figură). Aceste rezultate arată că datorită diferenței dintre structura reactantului și a complexului activat variația solvatării acestora nu decurge în paralel. În schimb, în reacțiile în care structura complexului activat este asemănătoare cu a reactantului solvatarea lor variază în același mod.

Teoria vitezelor absolute de reacție prevede stabilirea unui echilibru statistic între particulele reactante și mediu. Cum complexul activat reprezintă o etapă avansată în evoluția reactanților, rezultă că și între el și solvent trebuie să se stabilească un astfel de echilibru. Pentru aceasta, pătura de solvatare trebuie să capete o anumită formă, compoziție și dimensiune specifice complexului activat. Sub acest aspect sînt posibile două cazuri extreme:

1) timpul caracteristic proceselor de reorganizare ale păturii de solvatare $\tau_{reorg} \ll \tau^*_X$ și deci „pătura" urmează variațiile din configurația complexului activat, astfel că este în echilibru cu el. Aceasta se întîmplă cînd reacția care are loc între particule se datorește unor forțe de distanță mare ca în reacțiile ion—ion și într-o oarecare măsură în cele ion—dipol;

2) $\tau_{reorg} \gg \tau^*_X$ situație ce corespunde pentru celelalte tipuri de interacție cînd reorganizarea particulelor inițiale are loc numai la o apropiere mare a speciilor. În astfel de condiții structura perechii de difuzie este foarte asemănătoare cu a reactanților, încît nu există o „preparare preliminară" a păturii de solvatare pentru apariția complexului activat. În acest caz complexul activat este învelit de pătura de solvatare care aparține unui reactant.

Viața medie a complexului activat τ^*_X este dată de relația

$$\tau^*_X = \frac{\Delta l}{v} \simeq \frac{10^{-9}}{3 \cdot 10^4} \simeq 10^{-13}\text{s}, \qquad \text{(XVII, 2—3)}$$

în care v este viteza medie de deplasare a unui punct de-a lungul suprafeței energiei libere pe distanța Δl.

Există diferite tipuri de reorganizare sau repolarizare a solventului lîngă complexul activat, la care trebuie adăugată și posibilitatea formării legăturilor de hidrogen ca și a unor complecși donor-acceptor, fiecăruia corespunzîndu-i un anumit timp caracteristic. Oricare din ele se încadrează în limitele de $10^{-10} - 10^{-13}$ s, polarizarea electronică și interacția de dispersie fiind cele mai rapide, polarizarea de orientare ceva mai înceată, iar procesele de reorganizare datorită formării legăturilor de hidrogen, cele mai lente. Bineînțeles, contribuția diferitelor tipuri de reorganizări la valoarea energiei libere totale de solvatare depinde de tipul de

[1] S. G. Entelis, R. P. Tiger, „Reaction Kinetics in the Liquid Phase", N. Y., Toronto 1976, p. 135.

reacție, de natura complexului activat și a solventului. Astfel, dacă solventul are un moment de dipol permanent mic și o polarizare apreciabilă, probabilitatea stabilirii rapide a echilibrului complex activat — pătură de solvatare este foarte mare.

Dacă luăm în considerație cele trei tipuri principale de interacție, energia liberă de solvatare a complexului activat este dată de:

$$\Delta G_{\text{solv}\overset{*}{\text{X}}} = G_{\text{or}} + G_{\text{ind}} + G_{\text{disp}}, \qquad \text{(XVII, 2—4)}$$

în care

$$G_{\text{or}} = \frac{2\mu_{\overset{*}{\text{X}}}\mu_{\text{S}}}{r^3}\,; G_{\text{ind}} = \frac{\alpha_{\overset{*}{\text{X}}}\mu_{\text{S}}^2 + \alpha_{\text{S}}\mu_{\overset{*}{\text{X}}}^2}{r^6}, \qquad \text{(XVII, 2—5)}$$

$$G_{\text{disp}} = -\frac{3}{2r^6}\alpha_{\overset{*}{\text{X}}}\alpha_{\text{S}}\frac{I_{\overset{*}{\text{X}}}I_{\text{S}}}{I_{\overset{*}{\text{X}}} + I_{\text{S}}}. \qquad \text{(XVII,2 —'5)}$$

Contribuția fiecărui tip de interacție la energia de interacție a unui solvent S cu un complex activat ipotetic a fost calculată în tabloul XXVII —1 [1]), pentru o distanță $r = 2$Å, un moment de dipol $\mu_{\overset{*}{\text{X}}} = 1$D, polarizabilitate $\alpha_{\overset{*}{\text{X}}} = 10^{-24}$ cm^3 și un potențial de ionizare $I_{\overset{*}{\text{X}}} = 1$ eV.

TABLOUL XVII—1

Contribuția diferitelor tipuri de interacție a solventului cu $\overset{*}{\text{X}}$

Solventul	μ_S	$\alpha_S \times 10^{24}$ cm^3/mol.	I_S eV	$-G_{or}$	$-G_{ind}$	$-G_{disp}$	$\frac{G_{or}}{\Sigma G}$	$\frac{G_{ind}+G_{disp}}{\Sigma G}$
				kcal/mol				
Benzen	0	9,9	9,2	0	2,10	4,80	0	1,0
Oxid de carbon	0,12	1,9	14,0	0,45	0,45	0,95	0,24	0,76
Amoniac	1,50	2,2	10,3	5,40	1,00	1,00	0,73	0,27
Apă	1,84	1,4	12,6	6,50	1,05	0,70	0,79	0,21

Din acest tablou se vede că funcție de natura solventului, contribuția interacției „lente" G_{or} diferă de aceea a interacției „rapide" ($G_{ind} + G_{disp}$). Astfel, dacă interacția de orientare are o contribuție mică și deci solvatarea complexului activat este determinată în principal de tipurile de interacție rapidă, condițiile pentru stabilirea echilibrului între complexul activat și pătura moleculelor de solvent sînt ușor de realizat.

Pe de altă parte, energia liberă de solvatare a unei molecule polare este după Kirkwood (capitolul XIX):

$$\Delta G_{\text{solv}} = -\frac{\mu^2}{r^3}\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \qquad \text{(XVII, 2—6)}$$

[1]) S. G. Entelis, R. P. Tiger, „Reaction Kinetics in the Liquid Phase", New York, Toronto, 1976, p. 135.

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

în care ε este constanta dielectrică statică a solventului considerat ca mediu continuu, care caracterizează polarizarea de orientare şi electronică a acestuia. Pentru moleculele de viaţă scurtă, echilibrul moleculă—pătură solvent va fi stabilit numai cu componenta de interacţie rapidă a polarizării electronice a mediului, astfel încît constanta dielectrică care se ia în considerare este $\varepsilon_{opt} \simeq n^2$ şi deci:

$$\Delta G'_{solv} = -\frac{\mu^2 n^2 - 1}{r^3 2n^2 + 1}. \qquad \text{(XVII, 2—7)}$$

Evident, pentru cazul în care viaţa moleculei are o valoare care permite şi o parţială polarizare de orientare a mediului, energia liberă de solvatare, folosind tot funcţia Kirkwood, capătă forma:

$$\Delta G''_{solv} = -\left[\beta\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right) + \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right]\frac{\mu^2}{r^3}, \qquad \text{(XVII, 2—8)}$$

în care β este un coeficient mai mic decît unitatea ce caracterizează fracţia de component de orientare din energia liberă totală de solvatare a dipolului, sau încă:

$$\Delta G''_{solv} = -\left[\beta\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + (1 - \beta)\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right]\frac{\mu^2}{r^3}. \qquad \text{(XVII, 2—9)}$$

Cînd molecula implicată în echilibru este chiar complexul activat $\overset{*}{X}$:

$$A + B \rightleftarrows \overset{*}{X} \rightarrow C$$

conform relaţiei (XVII, 1—13):

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{solv\overset{*}{X}} - \Delta G_{solvA} - \Delta G_{solvB},$$

în care înlocuind termenii cu expresiile de mai sus se obţine:

$$\Delta G_{solv} = -\left[\beta\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + (1 - \beta)\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right]\frac{\mu^2_{\overset{*}{X}}}{r^3_{\overset{*}{X}}} + \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\left(\frac{\mu^2_A}{r^3_A} + \frac{\mu^2_B}{r^3_B}\right), \qquad \text{(XVII, 2—10)}$$

care se mai poate aranja sub forma:

$$\Delta G_{solv} = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\left(\frac{\mu^2_A}{r^3_A} + \frac{\mu^2_B}{r^3_B} - \beta\frac{\mu^2_{\overset{*}{X}}}{r^3_{\overset{*}{X}}}\right) - (1 - \beta)\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\frac{\mu^2_{\overset{*}{X}}}{r^3_{\overset{*}{X}}}, \qquad \text{(XVII,2—11)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

relație ce va servi în capitolul XIX sub o formă modificată pentru cinetica reacțiilor chimice la care participă molecule polare.

În orice caz, așa cum se va exemplifica în capitolul respectiv, este foarte posibil ca în cazul reacțiilor în soluție la care se obțin comportări ieșite din comun, acestea să se datoreze mai curînd unui echilibru de solvatare incomplet stabilit pentru complexul activat, decît unor proprietăți speciale atribuite coeficientului de activitate γ_X^* din relația (XVII, 1—21).

Pentru problema solvatării complexului activat cînd $\tau_{reorg} \gg \tau_X^*$ Entelis și Tiger[1]) propun o tratare analogă principiului Franck-Condon de la excitarea electronică a moleculelor. În acest caz energia liberă a stării excitate G_{FC} este dată de relația[2]):

$$G_{FC} = G_{el} + G_{or},$$

în care primul termen se referă la interacția rezultată din procesul rapid al polarizării electronice a mediului, iar al doilea corespunde polarizării atomice și de orientare ce nu se schimbă în timpul tranziției electronice, fiind un proces comparativ mult mai lent.

Particularizarea acestui principiu la problema considerată are următorul enunț: „trecerea sistemului reactant prin configurația stării de tranziție se realizează atît de rapid încît moleculele de solvent nu reușesc să-și schimbe pozițiile și complexul activat format este înconjurat de pătura de solvatare a stării inițiale". Într-o astfel de situație energia potențială sau energia liberă a complexului activat cresc valoarea lui ΔG_{FC} ceea ce conduce la creșterea înălțimii barierei de activare și deci la încetinirea reacției. În figura XVII—6 este înfățișată această situație.

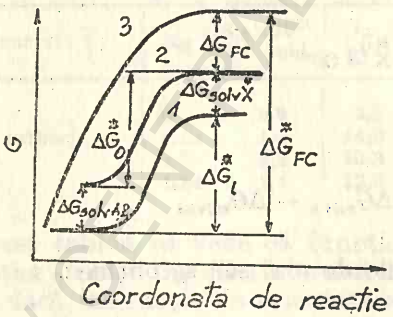


Fig. XVII—6. — Profilul energiei libere al reacției: *1*) solvatarea de echilibru a complexului activat, *2*) în faza gaz (starea-inițială și complexul activat nesolvatați), 3) cazul Franck-Condon, complexul activat apare în pătura de solvatare a stării inițiale.

Unei astfel de reacții nu-i mai este caracteristică energia liberă de activare ΔG_i^* rezultată prin solvatarea la echilibru a complexului activat care în mod obișnuit cobora energia liberă a reacției corespunzătoare din faza gaz (curbele *1* și *2*). În acest caz reacția trebuie să treacă peste o barieră de energie mai mare rezultată din $\Delta G_{solv\,X}^*$ și ΔG_{FC} încît energia

[1]) S. G. Entelis, R. P. Tiger, „Reaction Kinetics in the Liquid Phase", N. York, Toronto, 1976, p. 137.

[2]) W. Liptay, în „Modern Quantum Chemistry", New York, vol. I, 1965, p. 45.

liberă de activare devine $\Delta\overset{*}{G}_{FC}$ care cum se vede în figura XVII—6 este compusă din:

$$\Delta\overset{*}{G}_{FC} = \Delta\overset{*}{G}_{i} + \Delta G_{solv\overset{*}{X}} + \Delta G_{FC}. \qquad (XVII, 2—12)$$

Ultimul termen este atribuit apariției unui complex activat cu o înconjurare nefavorabilă a moleculelor de solvent care nu au avut timpul necesar pentru a se echilibra cu acesta. Ecuația (XVII, 2—12) se mai poate scrie:

$$\Delta\overset{*}{G}_{FC} = \Delta\overset{*}{G}_{0} + \Delta G_{solvA,B} + \Delta G_{FC}. \qquad (XVII, 2—13)$$

Cum însă suma $\Delta G_{solvA,B} + \Delta G_{FC}$ poate avea zeci de kcal/mol, calea de reacție printr-un astfel de complex activat este nefavorabilă. Ca atare, singura posibilitate de reacție o reprezintă reorganizarea preliminară a păturii de solvent așa cum este indicat schematic în figura XVII—7, prin

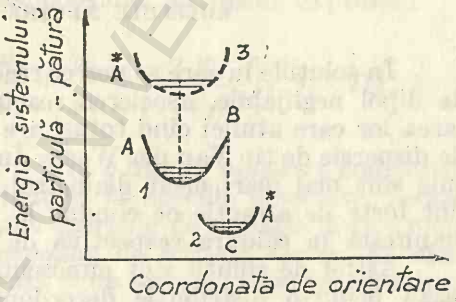


Fig. XVII—7. — Reorganizarea păturii de solvatare a complexului activat: *1*) pătura moleculei inițiale A; *2*) pătura complexului activat $\overset{*}{A}$; *3*) $\overset{*}{A}$ în pătura particulei inițiale A.

rearanjarea păturii de solvatare a reactantului A în pătura de solvatare a complexului activat[1]. Din figură se vede că energetic moleculele inițiale A solvatate în starea lor fundamentală (minimul curbei *1*), nu pot conduce la reacție prin tranziția pe verticală (pe curba *3*) deoarece în acest mod se formează sistemul nefavorabil termodinamic complex activat $\overset{*}{A}$ — pătura de solvatare, în neechilibru. În acest caz, numai acele molecule A de reactant vor putea reacționa, a căror pătură de solvatare a fost supusă unor schimbări datorită fluctuațiilor termice, care să le situeze la punctul *B* de pe curba *1*. Acesta corespunde cum se vede, păturii de solvatare echilibrată a complexului activat $\overset{*}{A}$ din punctul *C*, curba *2*. În tranziția Franck-Condon pe verticală, $B \rightarrow C$, corespunzătoare reacției $A \rightarrow \overset{*}{A}$, energia sistemului complex activat — pătură de solvatare, descrește brusc astfel că apare un cîștig de energie comparativ cu reacția din fază gaz. Totuși, reorganizarea preliminară a solventului

[1]) E. S. Rudakov, V. P. Tretyakov, „Reactivity of Organic Compounds", New York, vol. 2, 1965, p. 142.

necesită pierderi de energie care ar trebui să intre în energia liberă de activare a reacției.

O parte din energie este deci eliberată cînd starea inițială trece în complexul activat, datorită interacției cu pătura de solvent preparată. O astfel de reorganizare a solventului aduce o contribuție minimă la energia liberă de activare $\Delta\overset{*}{G}_{reorg}$. Se poate deci scrie:

$$\Delta\overset{*}{G}_{reorg} = G_1 - G_2, \qquad \text{(XVII, 2—14)}$$

în care $G_1 > 0$ este energia liberă necesară pentru formarea complexului activat, iar $G_2 > 0$ energia liberă de solvatare a complexului activat cu o pătură de solvent preparată doar parțial, datorită unei solvatări rapide. Reorganizarea păturilor de solvatare a fost în mod deosebit cercetată pentru reacțiile cu transfer de electron în fază omogenă asupra cărora se va reveni la capitolul XXII.

3. EFECTE DE SOLVENT LA REACȚIILE DINTRE MOLECULE NEUTRE (PRESIUNEA INTERNĂ)

În soluțiile în care se petrec reacții între molecule neutre cu momente de dipol neglijabile, asocierea reactanților este improbabilă ca și solvatarea lor care atunci cînd totuși are loc se datorește în principal forțelor de dispersie de tip Van der Waals. În cazul în care distanțele dintre molecule sînt mai mari decît diametrul de ciocnire aceste forțe de dispersie sînt forțe de atracție ce conduc la o energie potențială coezivă care se manifestă în căldura respectivă de vaporizare.

Astfel de soluții sînt cunoscute ca soluții regulare și se caracterizează printr-o distribuție dezordonată a moleculelor de solvent și de reactant, similară cu cea a soluțiilor ideale.

Aceasta înseamnă că la trecerea de la o soluție ideală la una regulară[1]) nu există variație de entropie, $\Delta S = 0$, în timp ce variația coeficientului de activitate este determinată exclusiv de componenta entalpică a energiei libere. Într-adevăr expresia constantei de viteză a unei reacții în soluție avînd ca referință pe aceea dintr-o soluție ideală (în loc de gaz), conform relației (XVII, 1—21) este:

$$\frac{k_l}{k_0} = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*_{AB}}, \qquad \text{(XVII, 1—21)}$$

în care γ este coeficientul de activitate ce se referă la relația dintre comportarea substanței dizolvată în soluția considerată și comportarea sa într-o soluție ideală. Explicitînd coeficientul de activitate prin binecunoscuta relație:

$$RT \ln \gamma = \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \qquad \text{(XVII, 3—1)}$$

[1]) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, „Regular Solutions", New York, 1962.

Cum $\Delta S = 0$, rezultă:

$$RT \ln\gamma = \Delta H = H - H_{id}. \qquad \text{(XVII, 3—2)}$$

Pe de altă parte

$$\Delta H = \Delta E - p\Delta V, \qquad \text{(XVII, 3—3)}$$

în care p este presiunea și V volumul. Deoarece la trecerea unui mol de substanță dintr-o soluție ideală în una regulară variația de volum este neglijabilă, ecuația (XVII, 3—2) devine:

$$RT \ln\gamma \simeq \Delta E, \qquad \text{(XVII, 3—4)}$$

care arată că variația în coeficientul de activitate este determinată de variația energiei interne a sistemului.

Hildebrand și Wood[1]) presupunînd în sistem numai existența forțelor Van der Waals, și anume a unui potențial atractiv care variază cu puterea a 6-a a distanței dintre două molecule, au dedus expresia:

$$RT \ln\gamma_i = V_i \left(\frac{x_l V_l}{x_i V_i + x_l V_l}\right)^2 \left[\frac{E_{ii}}{V_i} + \frac{E_{ll}}{V_l} - \frac{2E_{il}}{(V_i V_l)^{1/2}}\right], \qquad \text{(XVII, 3—5)}$$

unde prin V s-a notat volumul molar și prin x fracția molară a componenților din soluție, indicii i și l referindu-se la speciile dizolvate, respectiv la solvent. Cu E_{ii} și E_{ll} s-au notat energiile de atracție dintre moleculele dizolvate de aceeași specie, respectiv de solvent, iar cu E_{il} energia de atracție dintre molecula dizolvată și de solvent, fiind corelate între ele prin relația:

$$E_{il} = (E_{ii} E_{ll})^{1/2}. \qquad \text{(XVII, 3—6)}$$

Dacă se ține cont de această expresie în ec. (XVII, 3—5), ea capătă forma:

$$RT \ln \gamma_i = V_i \left(\frac{x_l V_l}{x_i V_i + x_l V_l}\right)^2 \left[\left(\frac{E_{ii}}{V_i}\right)^{1/2} - \left(\frac{E_{ll}}{V_l}\right)^{1/2}\right]^2. \qquad \text{(XVII, 3—7)}$$

Mărimea E/V denumită densitatea energiei de coeziune sau densitatea energiei intermoleculare de atracție, caracterizează cantitatea de energie necesară pentru a separa moleculele de lichid. Ea este aproximată a fi egală cu a/V^2 din ecuația de stare a lui Van der Waals și deci cu presiunea internă a speciei respective în starea de lichid. Dealtfel, raportul E/V are dimensiuni de forță pe unitate de suprafață adică de presiune. În această accepțiune ecuația (XVII, 3—7) se mai poate scrie:

$$RT \ln\gamma_i = V_i \left(\frac{x_l V_l}{x_i V_i + x_l V_l}\right) [P_{ii}^{1/2} - P_{ll}^{1/2}]^2. \qquad \text{(XVII, 3—8)}$$

[1]) J. H. Hildebrand, S. E. Wood, *J.Chem.Phys.*, **1**, 817 (1933).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul soluțiilor diluate, adică în situația în care de obicei se urmărește cinetica reacțiilor în soluție, $x_i \ll x_l$ încît ecuația (XVII, 3—8) devine:

$$RT \ln \gamma_i = V_i [P_{ii}^{1/2} - P_{il}^{1/2}]^2 \qquad \text{(XVII, 3—9)}$$

sau încă

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i}{RT} [P_{ii}^{1/2} - P_{il}^{1/2}]^2. \qquad \text{(XVII, 3—10)}$$

Dacă pătratul diferenței din paranteză care este totdeauna pozitivă, se notează cu Δ_i:

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i}{RT} \Delta_i, \qquad \text{(XVII, 3—11)}$$

revenind la expresia constantei de viteză (XVII, 1—21) în forma logaritmică:

$$\ln \frac{k_i}{k_0} = \ln \gamma_A + \ln \gamma_B - \ln \overset{*}{\gamma}_{AB}, \qquad \text{(XVII, 3—12)}$$

în care se folosește ecuația (XVII, 3—11), se obține:

$$\ln \frac{k_i}{k_0} = \frac{1}{RT} (V_A \Delta_A + V_B \Delta_B - \overset{*}{V}_{AB} \overset{*}{\Delta}_{AB}). \qquad \text{(XVII, 3—13)}$$

Se vede că pentru soluțiile regulare influența solventului este determinată de volumele molare și de diferența presiunilor interne implicate. Cum de cele mai multe ori volumele molare sînt independente de natura solventului, urmează că variația vitezei unei anumite reacții în diverși solvenți este determinată de presiunile interne ale solvenților considerați.

Din relația (XVII, 3—13) rezultă că raportul k_i/k_0 poate fi evaluat numai dacă s-ar cunoaște din măsurări $\overset{*}{V}_{AB}$ și $\overset{*}{\Delta}_{AB}$ ale complexului activat. Altfel se pot face doar aprecieri calitative cu privire la aceste efecte de solvent. Astfel, dacă presiunea internă a solventului este similară cu a reactanților A și B precum și cu a complexului activat, raportul k_i/k_0 trebuie să fie apropiat de unitate și ca atare efectul de solvent neînsemnat. Dacă însă presiunea internă a solventului este apropiată de a reactanților dar apreciabil diferită de a complexului activat, Δ_A și Δ_B vor fi foarte mici încît paranteza din ec. (XVII, 3—13) are o valoare puternic negativă și ca atare viteza reacției va fi micșorată.

Invers, dacă presiunea internă a solventului este apropiată de a complexului activat dar diferită de a reactanților, paranteza va fi pozitivă și viteza reacției corespunzător mărită. S-a observat ca o regulă[1]) că

[1]) M. Richardson, F. G. Soper, *J.Chem.Soc.*, 1873 (1929).

dacă într-o reacție complexul activat are proprietăți asemănătoare cu ale produșilor de reacție și aceștia au presiunea internă mai mare decît a reactanților rezultă că și presiunea internă a complexului trebuie să fie mai mare decît a acestora. În aceste condiții un solvent cu presiune internă mare va accelera viteza reacției. Este interesant de remarcat că o astfel de comportare a fost găsită chiar și la reacțiile la care participă molecule polare cum este reacția lui Menshutkin dintre trietilamină și iodura de etil. În acest caz este de așteptat să existe asemănare între complexul activat și sarea de amoniu cuaternar care se formează și deci să aibă ca și aceasta o presiune internă mare. Ca atare, solvenții cu presiune internă mare accelerează viteza acestei reacții, așa cum rezultă din tabloul XVII — 1 unde solvenții sînt prezentați în ordinea creșterii presiunii interne.

Hildebrand, pornind de la observația că în amestecurile care sînt soluții regulare solubilitatea mutuală a componenților depinde de densitatea energiei de coeziune, denumește termenul $(E/v)^{1/2}$ parametrul de solubilitate δ (exprimat în $cal^{1/2}/cm^{3/2}$). Parametrul de solubilitate al oricărei substanțe se poate determina cu ajutorul relației:

$$\delta = \left(\frac{H_{vap} - RT_f}{V}\right)^{1/2}, \quad \text{(XVII, 3—14)}$$

în care toate mărimile au semnificațiile cunoscute, iar T_f este temperatura de fierbere.

TABLOUL XVII—1

Influența presiunii interne

Solvent	$k_{10}0°$
Hexan	0,00018
Benzen	0,0058
Clorbenzen	0,023
Anisol	0,040
Nitrobenzen	70.1

Expresia care permite calcularea coeficientului de activitate din parametrii de solubilitate este de forma:

$$RT \ln \gamma_i = V_i (\delta_i - \delta_l)^2, \quad \text{(XVII, 3—15)}$$

în care pătratul parantezei corespunde cu termenul Δ din ec. (XVII, 3—11). Căldura de vaporizare pentru cei mai mulți solvenți este cunoscută și deci δ_l se poate calcula imediat cu ajutorul relației (XVII, 3—14). Mai dificilă este obținerea parametrului de solubilitate al reactantului i întrucît datele disponibile din literatură sînt mult mai reduse. În asemenea cazuri se recurge la metode de calcul pentru evaluarea teoretică a căldurii de vaporizare[1]) și deci a lui δ_i. Substituind pe γ_i din ecuația (XVII, 3—15) în (XVII, 1—21) se obține:

$$\ln \frac{k_l}{k_0} = \frac{1}{RT}\left[V_A (\delta_A - \delta_l)^2 + V_B (\delta_B - \delta_l)^2 - \overset{*}{V}_{AB} (\overset{*}{\delta}_{AB} - \delta_l)^2\right] \quad \text{(XVII, 3—16)}$$

[1]) D. K. Majumbar, *Bull.Chem.Soc.Japan.*, **40**, 1571 (1967).

Problema care se ridică este valoarea lui $\overset{*}{V}_{AB}$ și $\overset{*}{\delta}_{AB}$ ale complexului activat sau a perechii de difuzie, deci forme nestabile. $\overset{*}{V}_{AB}$ se aproximează de obicei prin relația:

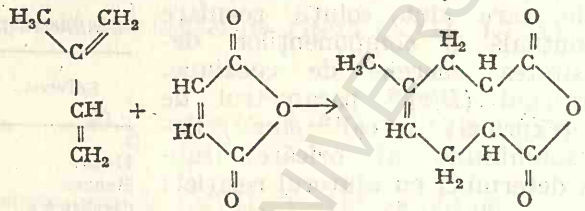
$$\overset{*}{V}_{AB} = V_A + V_B. \qquad \text{(XVII, 3—17)}$$

Se pot obține și evaluări mai riguroase din studiul dependenței vitezei de reacție cu presiunea externă (vezi capitolul XX).

Pentru $\overset{*}{V}_{AB}$ o bună aproximare oferă relația:

$$\overset{*}{\delta}_{AB} = \left(\frac{V_A\, \delta_A^2 + V_B\, \delta_B^2}{V_{AB}} \right)^{1/2}. \qquad \text{(XVII, 3—18)}$$

În unele cazuri[1,2]) a fost posibilă stabilirea unei corelări cantitative între viteza de reacție și δ_i^2. Astfel este reacția dintre izopren și anhidrida maleică[2]) efectuată într-o serie de solvenți:



În figura XVII—8 este prezentată această corelare care reprezintă totodată corelarea cu densitatea energiei de coeziune.

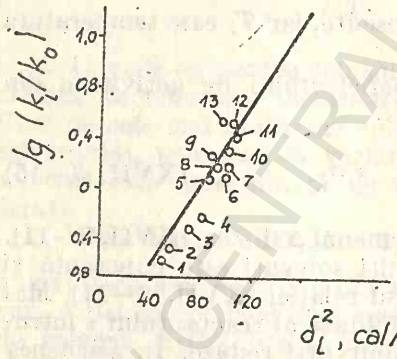


Fig. XVII —8. — Corelația dintre k_i/k_0 și densitatea energiei de coeziune.
1) eter diisopropilic; *2*) hexan; *3*) clorura de *n*-butil; *4*) acetat de etil; *5*) benzen; *6*) anisol; *7*) dimetilbenzen; *8*) clorbenzen; *9*) *m*-diclorbenzen; *10*) izocianura de fenil; *11*) clorura de metilen; 12) nitrobenzen; *13*) *o*-diclorbenzen.

Dreapta reprezentată corespunde dependenței $\lg k_i/k_0$ vs δ_i^2 prevăzută de ecuația (XVII, 3—16), cînd s-a considerat pentru volumele molare și parametrii de solubilitate următoarele valori:

$$V_{izop} = 101 \text{ cm}^3/\text{mol}; \quad V_{anh.mal} = 74 \text{ cm}^3/\text{mol}; \quad \overset{*}{V} = 145 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta_{izop} = 7{,}45 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}; \quad \delta_{anh.mal.} = 13 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}; \quad \overset{*}{\delta} = 11{,}5 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}.$$

Din totalitatea solvenților folosiți, benzenul a fost utilizat ca solvent standard.

[1]) C. A. Eckert, *Ind.Engng.Chem., Int.Edn.*, **59**, 20 (1967).
[2]) K. F. Wong, C. A. Eckert, *Ind.Engng.Chem.Proc.Design.Devel.*, **8**, 568 (1969).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XVIII

REACȚII ÎNTRE IONI

Reacțiile dintre ioni în soluție se pot împărți în două categorii: rapide și lente. Din prima categorie fac parte reacțiile de tipul:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

cu formarea unei sări insolubile, caracterizate printr-o energie de activare minimă, fiind reacții rapide controlate de difuzie. Tot aici se încadrează și reacția de recombinare:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

de asemenea o reacție controlată de difuzie asupra căreia se va reveni în capitolul XXI. Cealaltă categorie se referă la cele mai uzuale reacții dintre ioni ce decurg cu viteze convenabile și deci cu o energie de activare semnificativă. Așa sînt reacțiile dintre ionii care implică formări și ruperi de legături covalente ca și reacțiile cu transfer de electron în care fiind necesară reorganizarea solventului, energia de activare crește considerabil.

Scatchard[1]) și Moelwyn-Hughes[2]) au folosit teoria ciocnirilor pentru tratarea reacțiilor între ioni modificînd ecuația clasică cu contribuția interacțiilor electrostatice. Aceasta a condus la un factor steric P mai mare ca unitatea pentru reacțiile între specii cu sarcini opuse și cu valori mai mici, cînd ionii sînt de același semn. Brönsted pleacă în considerațiile sale de la teoria complexului activat transcriind expresia constantei de viteză pentru cazul concret al reacțiilor între ioni. Această din urmă tratare care ia în considerație variația energiei libere cînd sistemul reactant trece de la starea inițială la complexul activat, este mult mai flexibilă decît teoria ciocnirilor. Într-adevăr, în lumina acestei teorii, modificarea frecvenței de ciocnire este privită ca un rezultat al modificării interacțiilor electrostatice dintre reactanți, în timp ce teoria vitezelor absolute face apel la structura complexului activat ca atare, care poate fi formulată în moduri diferite. Numai atunci cînd structura acestuia nu diferă de a reactanților care se întîlnesc, rezultatele privite prin lumina celor două teorii nu mai diferă între ele.

1. MODELE ELECTROSTATICE PENTRU REACȚIILE ÎNTRE IONI

Reacțiile între ioni de tipul:

$$A^{z_A} + B^{z_B} \rightleftharpoons X^{z_A z_B} \rightarrow P \qquad \text{(XVIII, 1—1)}$$

au fost primele reacții la care s-a aplicat un model electrostatic pentru a se calcula efectul constantei dielectrice și al tăriei ionice asupra vitezei de reacție.

---

[1]) S. Scatchard, *Chem. Rev.*, **10**, 229 (1932).

[2]) E. A. Moelwyn-Hughes, „Kinetics of Reactions in Solution", Oxford, 1947.

Un prim model, mai simplu, propus de Scatchard[1]), apoi de Laidler și Eyring[2]) este cunoscut sub denumirea „sferelor duble" sau „sferelor adiacente" care consideră, așa cum se arată în figura XVIII—1, că cei doi ioni sferici care se găsesc inițial la distanță infinită se pot apropia sub acțiunea forțelor de atracție:

$$F = \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r^2} \qquad \text{(XVIII, 1—2)}$$

pînă la distanța $R_{AB} = r_A + r_B$, pentru a forma perechea de difuzie pe care s-o notăm cu X, sau complexul activat X^*. Acesta își realizează o structură de două sfere adiacente care ar reprezenta un dublet al ionilor reactanți (vezi fig. XVIII—1).

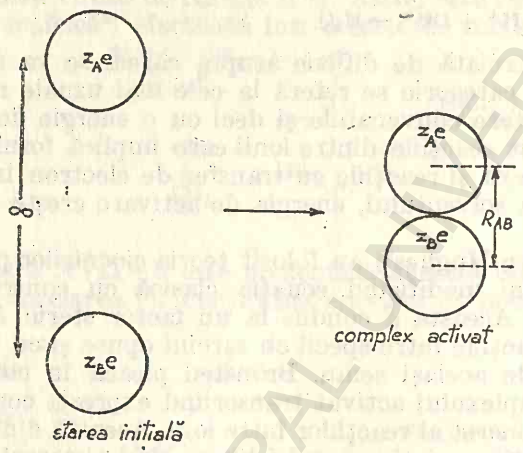


Fig. XVIII — 1. — Modelul electrostatic al „sferelor alăturate".

Lucrul necesar pentru deplasarea ionilor unul către celălalt pe o distanță elementară dr este:

$$dW = -\frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r^2} dr, \qquad \text{(XVIII, 1—3)}$$

semnul minus arătînd că distanța r dintre ioni descrește în această deplasare. În consecință lucrul care trebuie efectuat pentru deplasarea ionilor de la infinit pînă la distanța R_{AB} din complexul activat va fi:

$$W = -\int_{\infty}^{R_{AB}} \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r^2} dr = \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon R_{AB}}. \qquad \text{(XVIII, 1—4)}$$

El reprezintă contribuția electrostatică la creșterea energiei libere cînd ionii se deplasează unul către celălalt pentru formarea complexului

[1]) G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **10**, 229 (1932).
[2]) K. J. Laidler, H. Eyring, din „Chemical Kinetics" London, 1965, p. 218.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

activat de rază R_{AB} într-un mediu standard de constantă dielectrică ε_{std}. Aşadar, mai putem scrie:

$$\Delta G^0_{\overset{*}{x}} = \frac{N z_A z_B e^2}{\varepsilon_{std} R_{AB}}, \qquad \text{(XVIII, 1—5)}$$

în care expresia (XVIII, 1—4) s-a multiplicat cu N, numărul lui Avogadro, pentru ca energia liberă să fie exprimată în unităţi de energie/mol $\overset{*}{X}$. Evident, într-un alt solvent, de constantă dielectrică ε, va fi valabilă o expresie similară:

$$\Delta G_{\overset{*}{x}} = \frac{N z_A z_B e^2}{\varepsilon R_{AB}}. \qquad \text{(XVIII, 1—6)}$$

Variaţia energiei libere la trecerea dintr-o soluţie standard la o soluţie dată în baza egalităţii (XVII, 1—8) se traduce pentru cazul de faţă prin:

$$\Delta G_{\overset{*}{x}} - \Delta G^0_{\overset{*}{x}} = \Delta G_{\text{solv}\,\overset{*}{x}},$$

în care înlocuind egalităţile (XVIII, 1—5) şi (XVIII, 1—6) se obţine:

$$\Delta G_{\text{solv}\,\overset{*}{x}} = \frac{N z_A z_B e^2}{R_{AB}} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{std}} \right). \qquad \text{(XVIII, 1—7)}$$

Scatchard consideră în această ecuaţie $\varepsilon_{std} = 1$, iar Laidler şi Eyring, $\varepsilon_{std} = \infty$. Revenind la expresia constantei de viteză a unei reacţii în soluţie, în conformitate cu ecuaţia (XVII, 1—15):

$$\ln k_l = \ln k_0 - \frac{\Delta G_{\text{solv}\,\overset{*}{x}}}{RT},$$

în care se substituie ecuaţia (XVIII, 1—7), rezultă:

$$\ln k_l = \ln k_0 - \frac{N z_A z_B e^2}{RT\, R_{AB}} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{std}} \right) \qquad \text{(XVIII, 1—8)}$$

sau încă

$$\ln k_l = \ln k_0 + \frac{N z_A z_B e^2}{RT\, R_{AB}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{std}} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \qquad \text{(XVIII, 1—9)}$$

Cînd $\varepsilon_{std} = \infty$ ecuaţia capătă forma mai simplă:

$$\ln k_l = \ln k_0 - \frac{N z_A z_B e^2}{RT \varepsilon R_{AB}}. \qquad \text{(XVIII, 1—10)}$$

În baza acestei relaţii trebuie să se obţină o reprezentare liniară a variaţiei constantei de viteză cu valoarea reciprocă a constantei dielectrice care

BUJIAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

caracterizează mediul de reacție. Într-adevăr, o serie de reacții interionice efectuate în amestecuri de solvenți au verificat într-o bună măsură această liniaritate. Panta dreptei, după cum se vede din ecuația (XVIII, 1—10), este $Nz_Az_Be^2/RTR_{AB}$ și permite calcularea lui R_{AB} care dă seama de dimensiunile complexului activat; s-au obținut astfel valori rezonabile de cîțiva angstromi.

Tratarea „sferei adiacente" are avantajul că dă posibilitatea interpretării factorului de frecvență obținut în reacțiile interionice. Din termodinamică se știe că:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

așa încît și

$$\overset{*}{\Delta S} = -\left(\frac{\partial \Delta G^{*}_{\text{solv}}}{\partial T}\right)_P, \qquad \text{(XVIII, 1—11)}$$

în care ținînd cont de expresia (XVIII, 1—7) și că ε_{std} este o constantă, rezultă:

$$\Delta\overset{*}{S}_{el} = -\frac{Nz_Az_B}{\varepsilon^2 R_{AB}}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P = \frac{Nz_Az_B}{\varepsilon R_{AB}}\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(XVIII, 1—12)}$$

care reprezintă contribuția electrostatică la entropia de activare.

În soluțiile apoase pentru care $\varepsilon \sim 80$, factorul $\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right)_P$ rămîne constant la valoarea — 0,0046 pe un domeniu larg de temperatură. Mai mult decît atît, considerînd pentru R_{AB} o valoare de aproximativ 2×10^{-8}cm rezultă pentru $\overset{*}{\Delta S}_{el} \simeq -10z_Az_B$ ceea ce conduce la concluzia că entropia de activare a reacțiilor între ioni în soluție apoasă trebuie să descrească aproximativ cu 10 unități pentru fiecare unitate a produsului z_Az_B.

Deoarece factorul de frecvență A este proporțional cu $e^{\Delta S/R}$ care este egal cu $10^{\overset{*}{\Delta S}/2{,}303R}$, urmează că el va descreşte cu un factor de $10^{10/4.573}$ adică de circa 100 de ori pentru fiecare unitate a produsului z_Az_B. În tabloul XVIII—1 sînt prezentate comparativ valorile factorului de frecvență și entropiei de activare, experimentale și calculate pentru o serie de reacții interionice. La unele reacții concordanța este satisfăcătoare, la altele însă, după cum se vede, destul de aproximativă ceea ce arată că modelul folosit este prea simplificat acordînd o pondere destul de mare termenului electrostatic $\overset{*}{\Delta S}_{el}$ la contribuția entropiei totale de activare $\overset{*}{\Delta S}$.

Din acest model fizic al „sferelor adiacente" mai rezultă că dacă ionii A și B au aceeași sarcină, pozitivă, complexul activat prezintă o sarcină pozitivă dublă care acționează puternic asupra moleculelor înve-

cinate de solvent restrîngîndu-le gradele de libertate de mișcare prin așa-numitul efect de electrostricție. În acest caz are loc o pierdere de entropie care va fi cu atît mai mare cu cît sarcina complexului este mai mare. Sub acest aspect entropia complexului activat va fi mai mică decît a ionilor reactanți care exercită un efect de ușoară electrostricție. Dacă însă ionii reactanți sînt de sarcini opuse, evident complexul activat va avea sarcini mai puține decît reactanții, ca atare electrostricția acestuia va fi comparativ mai mică și deci la formarea complexului activat va avea loc o creștere a entropiei de activare.

TABLOUL XVIII—1

Factorii de frecvență ($M^{-1} \cdot s^{-1}$) *și entropiile de activare* (u.e.) *calculate și experimentale*

Reacția	Valori sxperimentale		Valori calculate	
	A	ΔS^*	A	ΔS^*_{el}
$[Cr(H_2O)_6]^{+++} + CNS^-$	10^{19}	30	10^{19}	30
$[Co(NH_3)_5Br]^{++} + OH^-$	$5 \cdot 10^{17}$	22	10^{17}	20
$CH_2BrCOOCH_3 + S_2O_3^{--}$	$1 \cdot 10^{14}$	6	10^{12}	0
$CH_2ClCOO^- + OH^-$	$6 \cdot 10^{10}$	−12	10^{11}	−10
$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{--}$	$1 \cdot 10^{9}$	−17	10^{9}	−20
$Co(NH_3)_5Br^{++} + Hg^{++}$	$1 \cdot 10^{3}$	−24	10^{5}	−40
$S_2O_4^{--} + S_2O_4^{--}$	$2 \cdot 10^{1}$	−40	10^{5}	−40

Un alt model derivînd din cel al „sferelor adiacente" este modelul „sferei unice" care consideră că cei doi ioni sferici se apropie, penetrînd unul în celălalt prin formarea unui complex activat ca o sferă unică, a cărui sarcină este dată de suma algebrică a sarcinilor ionilor reactanți. În figura XVIII—2 este reprezentat schematic acest model.

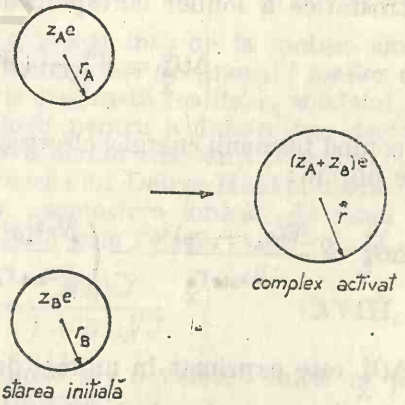


Fig. XVIII—2. — Modelul electrostatic al „sferei unice".

Deducerea expresiei constantei de viteză pornind de la acest model se bazează pe expresia lui Born pentru variația energiei libere la încărcarea unui ion în soluție [1]). În acest scop se consideră o sferă conductoare de rază r, inițial fără sarcină, care în final este încărcată cu sarcina ze.

[1]) M. Born, *Z. Physik*, **1**, 45 (1920).

În fiecare moment al procesului de încărcare, ionul are o sarcină λe (λ fiind un parametru care variază de la valoarea zero la z) rezultată prin transportul de la infinit al unor cantități elementare de sarcină $e.\mathrm{d}\lambda$.

Forța care acționează asupra ionului pentru momentul în care sarcina se găsește la distanța r de ion este:

$$\mathrm{d}F = \frac{\lambda e^2 \mathrm{d}\lambda}{\varepsilon r^2}. \qquad \text{(XVIII, 1—13)}$$

Lucrul efectuat pentru o deplasare elementară $\mathrm{d}r$ a sarcinii va fi:

$$\mathrm{d}W = \frac{\lambda e^2 \,\mathrm{d}\lambda \,\mathrm{d}r}{\varepsilon r^2}, \qquad \text{(XVIII, 1—14)}$$

astfel încît lucrul total de încărcare este:

$$W = \frac{e^2}{\varepsilon}\int_0^z\int_\infty^r \frac{\lambda \,\mathrm{d}\lambda \,\mathrm{d}r}{2},$$

adică

$$W = \frac{z^2 e^2}{2\varepsilon r}, \qquad \text{(XVIII, 1—15)}$$

care reprezintă contribuția electrostatică la energia liberă a ionului. Fiecărui ion din soluție participant la preechilibrul (XVIII, 1—1) îi revine o expresie de acest gen astfel că variația energiei libere a reacției într-un solvent standard de constantă dielectrică ε_{std} este egală cu variația energiei electrostatice a ionilor corespunzători, adică:

$$\Delta G^0_{\overset{*}{\mathrm{X}}} = W^0_{\overset{*}{\mathrm{X}}} - (W^0_{\mathrm{A}} + W^0_{\mathrm{B}}). \qquad \text{(XVIII, 1—16)}$$

Înlocuind termenii energiei electrostatice cu expresii de tipul (XVIII, 1—15) se obține:

$$\Delta G^0_{\overset{*}{\mathrm{X}}} = \frac{N(z_\mathrm{A} + z_\mathrm{B})^2 e^2}{2\varepsilon_{std} r_{\overset{*}{\mathrm{X}}}} - \left(\frac{N z^2_\mathrm{A} e^2}{2\varepsilon_{std} r_\mathrm{A}} + \frac{N z^2_\mathrm{B} e^2}{2\varepsilon_{std} r_\mathrm{B}}\right), \qquad \text{(XVIII, 1—17)}$$

în care $\Delta G^0_{\overset{*}{\mathrm{X}}}$ este exprimat în unități de energie/mol $\overset{*}{\mathrm{X}}$. Pentru o reacție care are loc într-un solvent cu o constantă dielectrică ε, energia liberă corespunzătoare va fi:

$$\Delta G_{\overset{*}{\mathrm{X}}} = \frac{N(z_\mathrm{A} + z_\mathrm{B})^2 e^2}{2\varepsilon r_{\overset{*}{\mathrm{X}}}} - \left(\frac{N z^2_\mathrm{A} e^2}{2\varepsilon r_\mathrm{A}} + \frac{N z^2_\mathrm{B} e^2}{2\varepsilon r_\mathrm{B}}\right). \qquad \text{(XVIII, 1—18)}$$

BCU ASI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Variația energiei libere la trecerea de la un solvent standard la unul oarecare, va fi conform egalității (XVII, 1—8):

$$\Delta G_{\mathrm{solv}\,\overset{*}{\mathrm{X}}} = \frac{Ne^2}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{std}}}\right)\left[\frac{(z_\mathrm{A}+z_\mathrm{B})^2}{r_{\overset{*}{\mathrm{X}}}} - \frac{z_\mathrm{A}^2}{r_\mathrm{A}} - \frac{z_\mathrm{B}^2}{r_\mathrm{B}}\right]. \quad \text{(XVIII, 1—19)}$$

Ținînd cont de ecuația (XVII, 1—15) în care se substituie ecuația (XVIII,1—19) se obține:

$$\ln k_i = \ln k_0 + \frac{Ne^2}{2RT}\left(\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{std}}} - \frac{1}{\varepsilon}\right)\left[\frac{(z_\mathrm{A}+z_\mathrm{B})^2}{r_{\overset{*}{\mathrm{X}}}} - \frac{z_\mathrm{A}^2}{r_\mathrm{A}} - \frac{z_\mathrm{B}^2}{r_\mathrm{B}}\right]. \quad \text{(XVIII, 1—20)}$$

Și în accepțiunea acestui model Laidler consideră $\varepsilon_{\mathrm{std}} = \infty$. În acest caz ecuația (XVIII, 1—20) devine:

$$\ln k_i = \ln k_0 - \frac{Ne^2}{2\varepsilon RT}\left[\frac{(z_\mathrm{A}+z_\mathrm{B})^2}{r_{\overset{*}{\mathrm{X}}}} - \frac{z_\mathrm{A}^2}{r_\mathrm{A}} - \frac{z_\mathrm{B}^2}{r_\mathrm{B}}\right], \quad \text{(XVIII, 1—21)}$$

așa cum se găsește dată și în cartea sa [1]).

Este ușor de văzut că această ecuație dedusă în baza modelului „sferei unice" care consideră o amestecare completă a sarcinilor în timpul formării complexului activat se reduce la ecuația (XVIII, 1—10) dedusă cu ajutorul modelului „sferei duble", dacă $r_\mathrm{A} = r_\mathrm{B} = r_{\overset{*}{\mathrm{X}}}$.

Și în acest caz, relația obținută (XVIII, 1—21) arată același tip de dependență între constanta de viteză a reacției și constanta dielectrică ε a mediului. Probabil adevărul stă undeva la mijloc, în sensul că în realitate la formarea complexului activat trebuie să existe o „oarecare amestecare" a sarcinilor care nu rămîn separate ca în modelul „sferelor adiacente".

Ambele modele prezentate au plecat însă de la ipoteza simplificatoare că ionii din soluție nu sînt înconjurați de „norul" ionilor de semn opus. Dacă însă se ia în considerație și această realitate, modelul elaborat de Debye și Hückel [2]) poate fi folosit pentru a determina efectul tăriei ionice asupra energiei electrostatice a ionilor reactanți și asupra coeficienților lor de activitate. În lumina teoriei lui Debye-Hückel coeficientul de activitate al ionului înconjurat de „atmosfera ionică" de semn contrar este corelat cu tăria ionică a mediului prin relația (vezi vol. II, 1):

$$-\ln \gamma_i = \frac{\mathscr{A} z_i^2 \sqrt{J}}{1 + B\, a_i \sqrt{J}} \quad \text{(XVIII, 1—22)}$$

sau pentru soluții foarte diluate cînd J are o valoare mică și produsul $B\, a_i\, J^{1/2}$ poate fi neglijat pe lîngă unitate:

$$-\ln \gamma_i = z_i^2 \mathscr{A} \sqrt{J}, \quad \text{(XVIII, 1—23)}$$

---

[1]) K. J. Laidler, „Chemical Kinetics", London, 1966, p. 219.
[2]) R. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.*, **24**, 186 (1923).

în care $\mathscr{A}$ pentru solventul apă, este:

$$\mathscr{A} = \left(\frac{2\pi N}{1\,000}\right)^{1/2} \frac{e^3}{2{,}303(k\varepsilon T)^{3/2}} = \frac{1{,}815\cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} = 0{,}51\, M^{-1/2}. \quad \text{(XVIII, 1—24)}$$

Ecuația (XVIII, 1—23) trebuie substituită în ecuația (XVII, 1—21) în raport cu fiecare specie în parte, pentru a obține expresia constantei de viteză a reacției interionice în soluție:

$$k_l = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*_X}. \quad \text{(XVII, 1—2)}$$

La aceeași expresie se poate ajunge, după Brönsted, luînd în considerație preechilibrul din reacția (XVIII, 1—1) pentru care:

$$K = \frac{a^*_X}{a_A a_B} = \frac{c^*_X \gamma^*_X}{c_A \gamma_A c_B \gamma_B}, \quad \text{(XVIII, 1—25)}$$

de unde rezultă:

$$c^*_X = K c_A c_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*_X}. \quad \text{(XVIII, 1—26)}$$

În conformitate cu teoria lui Harned-Lewis se postulează că viteza de rupere a complexului intermediar $\overset{*}{X}$ pentru a trece în produșii P este proporțională cu concentrația sa c^*_X, dar acest proces nu este atît de rapid încît să perturbe echilibrul. În acest caz:

$$-\frac{dc^*_X}{dt} = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c^*_X = k_1 K c_A c_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*_X} \quad \text{(XVIII, 1—27)}$$

și în consecință constanta de viteză bimoleculară k_2 devine:

$$k_2 = \frac{1}{c_A c_B} \frac{dc_P}{dt} = k_1 K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*_X}. \quad \text{(XVIII, 1—28)}$$

Deoarece la diluție infinită factorul de activitate cinetic are valoarea 1, rezultă pentru această situație:

$$k_2 = k_1 K = k_0, \quad \text{(XVIII, 1—29)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care k_0 ar reprezenta constanta de viteză extrapolată la concentrație zero. Așadar ecuația (XVIII, 1—28) capătă forma ec. (XVII, 1—21).

Prin logaritmarea relației (XVII, 1—21) se obține:

$$\ln k_l = \ln k_0 + \ln \gamma_A + \ln \gamma_B - \ln \gamma^*_X$$

sau încă:

$$\ln k_l = \ln k_0 - \mathcal{A} z_A^2 J^{1/2} - \mathcal{A} z_B^2 J^{1/2} + \mathcal{A} z^2_{*X} J^{1/2}, \qquad \text{(XVIII, 1—30)}$$

ce conduce în final la expresia:

$$\ln k_l = \ln k_0 + 2\mathcal{A} z_A z_B \sqrt{J}, \qquad \text{(XVIII, 1—31)}$$

relație cunoscută sub denumirea de ecuația lui Brönsted și Bjerrum, în care k_0 are semnificația unei constante de viteză la o tărie ionică $J = 0$.

Cu alte cuvinte, creșterea tăriei ionice J conduce la accelerarea reacției dintre doi ioni de același semn și la micșorarea vitezei ei pentru reacțiile dintre ioni de semn opus.

Efectul tăriei ionice a soluției asupra constantei de viteză, descris de ecuația (XVIII, 1—31) se numește „efect preliminar de sare" sau „efect de sare". Variația tăriei ionice a soluției se realizează prin modificarea concentrației reactanților sau prin adăugarea de electroliți indiferenți. Brönsted mai definește și „un efect secundar de sare" cînd reactantul A sau B este ionul unui electrolit slab a cărui concentrație se modifică prin schimbarea tăriei ionice a soluției.

Pentru cazul în care reacția are loc între un ion și o particulă neutră (moleculă, atom, radical) evident $z_A z_B = 0$ și ca atare constanta de viteză nu trebuie să fie afectată de tăria ionică a mediului, ecuația (XVIII, 1—31) reducîndu-se la:

$$\lg k_l = \lg k_0.$$

În orice caz relația (XVIII, 1—31) nu ține cont de posibilitatea unei reacții simultane a ionilor cu solventul și nici de posibilitatea formării perechilor de ioni cu alți ioni de semn opus, care s-ar mai găsi în soluție.

Pentru soluții cu tării ionice mai mari, dependența constantei de viteză de tăria ionică este redată mai bine de ecuația (XVIII, 1—22) și deci:

$$\ln k_l = \ln k_0 + 2 z_A z_B \mathcal{A} \frac{\sqrt{J}}{1 + Ba\sqrt{J}}, \qquad \text{(XVIII, 1—32)}$$

în care a are semnificația unui diametru mijlociu efectiv, aproximativ egal cu 3 Å, iar B, valoarea 0,33 $Å^{-1} \cdot M^{-1/2}$ pentru apă la 25°C. Dacă se înlocuiesc valorile acestor constante în ecuația (XVIII, 1—32) se obține forma uzuală:

$$\lg k_l = \lg k_0 + z_A z_B \frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}}. \qquad \text{(XVIII, 1—33)}$$

Această ecuație este satisfăcător verificată experimental pentru ionii monovalenți în soluțiile apoase cu tării ionice ce nu depășesc 10^{-2} M și pentru ionii polivalenți în soluții de tărie ionică sub 10^{-3} M.

Valabilitatea ecuației (XVIII, 1—33) rezultă în mod elegant și convingător dintr-o serie de reacții în care diferiți ioni sau molecule sînt reduși în soluție apoasă de electronul hidratat, prin iradiere γ, conform schemei :

$$e^-_{aq} + B \rightarrow P$$

În tabloul XVIII—2 sînt prezentate cîteva exemple de acest fel[1,2]).

TABLOUL XVIII—2

Constantele de viteză bimoleculare ale cîtorva reacții ale electronului hidratat

Reacția	$k_l \cdot 10^{-10}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$
$e^-_{aq} + H_3O^+_{aq} \rightarrow H + H_2O$	2,36
$e^-_{aq} + Ag^+ \rightarrow Ag$	3,2
$e^-_{aq} + Cu^{++} \rightarrow Cu^+$	3,3
$e^-_{aq} + Fe(CN)_6^{---} \rightarrow Fe(CN)_6^{----}$	0,3
$e^-_{aq} + Co(NH_3)_6^{+++} \rightarrow Co(NH_3)_6^{++}$	9

În orice caz reprezentarea grafică în sistemul lg k_l vs. $\sqrt{J}/(1+\sqrt{J})$ a condus la drepte ale căror pante dau pentru produsul $z_A z_B$ valorile : — 1 pentru reacțiile 1) și 2) din tabloul XVIII—1 sau valorile + 1, 0 și —1 pentru reacțiile în care sînt implicate speciile : ONO_2^-, O_2 și H^+, așa cum este indicat în figura XVIII—3. Astfel de date au convins pe autorii menționați că în reacțiile considerate unul din reactanți trebuie să fie neapărat e^-_{aq}.

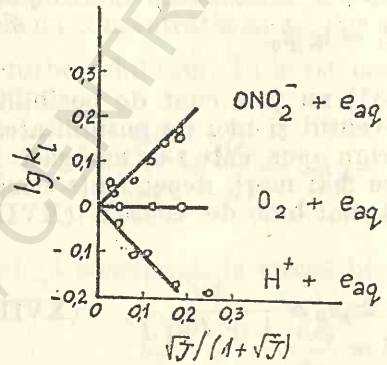


Fig. XVIII — 3. — Efectul tăriei ionice asupra reacției electronului hidratat cu specii de sarcini diferite[1,2]).

O altă relație care dă rezultate bune în domeniul tăriilor ionice crescute este cea folosită de Davies în lucrările sale :

$$\lg k_l = \lg k_0 + z_A z_B \left(\frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} - 0{,}3\ J \right) . \qquad \text{(XVIII, 1—34)}$$

[1]) M. S. Matheson, „Radiation Research Supplement", 1964, p. 1, 4.
[2]) J. H. Maxendale și colab., *Trans.Chem.Soc.*, 242 (1963).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Oricare din aceste relații conduce la o variație liniară în raport cu rădăcina pătrată a tăriei ionice și se verifică destul de bine experimental la efectuarea unei reacții interionice într-un solvent oarecare, cînd se variază sistematic tăria ionică a soluției fără a depăși valoarea 5×10^{-3} M.

Livingstone[1]) a sumarizat pentru prima dată o serie de reacții ionice într-un grafic pe care îl redăm în figura XVIII—4 prelucrată de Moelwyn-Hughes [2]).

Relația (XVIII, 1—31) trebuie într-adevăr să conducă la drepte cu pante pozitive cînd ionii care reacționează au sarcini de același semn, cu atît mai abrupte cu cît produsul $z_A z_B$ este mai mare și evident pante negative pentru ionii de semn contrar.

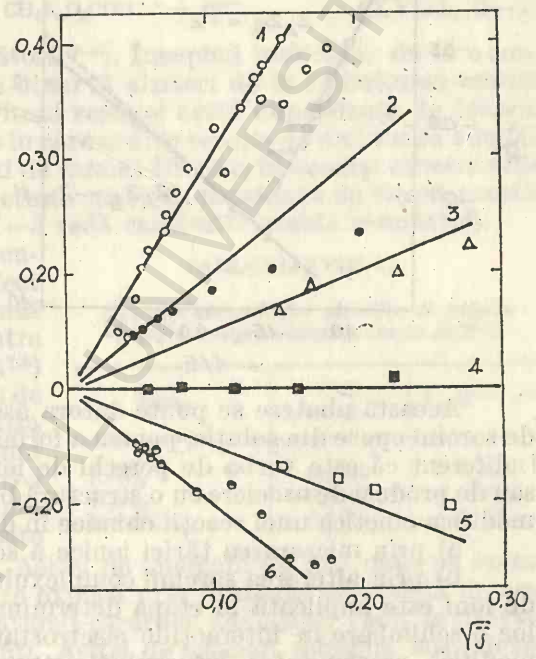


Fig. XVIII—4. — Efectul tăriei ionice asupra constantei de viteză a reacțiilor ionice:

1) $2\ Co(NH_3)_5Br^{++} + Hg^{++} + 2H_2O \rightarrow 2\ Co(NH_3)_5H_2O^{++} + HgBr_2$ $z_Az_B = 4$

2) $CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{--} \rightarrow CH_2S_2O_3COO^{--} + Br^-$ $z_Az_B = 2$

3) $NO_2NCOOC_2H_5^- + OH^- \rightarrow N_2O + CO_3^{--} + C_2H_5OH$ $z_Az_B = 1$

4) $CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$ $z_Az_B = 0$

5) $H_2O_2 + 2H^+ + 2Br^- \rightarrow 2H_2O + Br_2$ $z_Az_B = -1$

6) $Co(NH_3)_5Br^{++} + OH^- \rightarrow Co(NH_3)_5OH^{++} + Br^-$ $z_Az_B = -2$

2. VALABILITATEA ECUAȚIEI LUI BRÖNSTED-BJERRUM

Cu tot succesul acestei ecuații, o serie de alte reacții chimice interionice au prezentat abateri de la liniaritatea cerută de ea. Aceasta înseamnă că adaosul de săruri, pe lîngă acțiunea electrostatică nespecifică, trebuie să mai aibă și alte efecte care au fost puse de altfel în evidență în special la soluțiile mai concentrate în săruri de ioni polivalenți și în sol-

[1]) R. Livingstone, *J.Chem. Educ.* (*Canada*), 7, 2887 (1930).
[2]) E. A. Moelwyn-Hughes, „The Chemical Statics and Kinetics of Solutions", New York, London, 1971 p. 163.

venți cu constante dielectrice joase. Exemplificăm în figura XVIII—5 pentru următoarele reacții:

$$S_2O_3^{--} + CH_2BrCOO^- \rightarrow CH_2S_2O_3COO^{--} + Br^-$$

și

$$N_2(COO)_2^{--} + H_3O^+ \rightarrow HN_2(COO)_2^- + H_2O$$

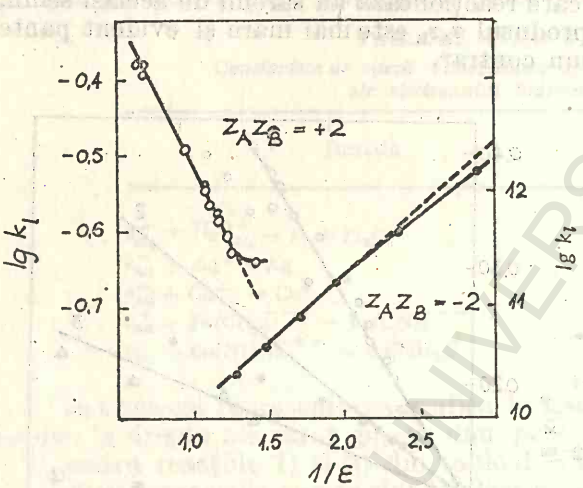


Fig. XVIII—5. — Abateri de la liniaritate în reprezentarea lg k_1 versus $1/\varepsilon$.

Această abatere se poate datora asocierii ionului reactant cu ionii de sarcini opuse din soluție, pentru a forma perechi de ioni sau complecși, indiferent că este vorba de perechi de ioni Bjerrum de tip electrostatic, sau de produși de asociere cu o structură bine definită. Prezența lor poate modifica cinetica unei reacții chimice în două moduri:

a) prin micșorarea tăriei ionice a soluției,

b) prin alterarea sarcinii complexului activat atunci cînd perechea de ioni este implicată în etapa determinantă de viteză; în acest caz are loc o schimbare în interacțiile electrostatice dintre ionii reactanți care modifică reactivitatea întregului sistem. Dealtfel pare firesc ca într-o reacție între doi ioni de același semn, asocierea lor cu un alt ion de sarcină opusă să ducă la accelerarea reacției întrucît este atenuată repulsia electrostatică dintre ionii reactanți și viceversa (vezi fig. XVIII—5).

Pe de altă parte, ionii electroliților adăugați pot schimba însăși comportarea solventului care folosește ca mediu de reacție. Bunăoară, sărurile adăugate pot modifica gradul de asociere al moleculelor de solvent și de aici însăși comportarea lui la solvatarea substanțelor dizolvate, efect cunoscut sub denumirea de „efect de mediu, indus de sare".

Tratarea cantitativă a asociațiilor de ioni în soluție, este importantă nu numai pentru că dă o explicație efectelor anormale de sare ci și pentru informațiile pe care le aduce cu privire la natura complexului activat și la condițiile care afectează instabilitatea lui. Aplicarea în cinetica chimică a conceptului de „asociat de ioni" în echilibru reversibil cu ionii constituenți, reprezintă o extindere logică a conceptului care a

explicat cu succes anomaliile în valorile experimentale ale coeficienților de activitate, numerelor de transport, conductanțelor și a altor proprietăți ale electroliților din soluțiile apoase[1]).

În general, asocieri între ioni monovalenți nu se formează în soluții diluate; între un ion monovalent și bivalent sînt destul de obișnuite, bineînțeles exceptînd soluțiile foarte diluate, iar între ionii de sarcini multiple este aproape o comportare de regulă.

Să ne referim mai întîi la o reacție care studiată în soluții relativ diluate în prezență de săruri de Na^+ și K^+ a dovedit o excelentă verificare a ecuației lui Brönsted-Bjerrum, conducînd la o pantă a cărei valoare concordă foarte bine cu cea teoretică, și anume + 2 (vezi figura XVIII—4). Este vorba de reacția:

$$S_2O_3^{--} + CH_2BrCOO^- \rightarrow CH_2S_2O_3COO^{--} + Br^- \qquad \text{(XVIII, 2—1)}$$

studiată de foarte mulți cercetători [2-5]). Începînd însă chiar de la o concentrație de 0,02 N în sare, se observă abateri de la liniaritatea cerută de ecuația (XVIII, 1—31) și viteza reacției arată dependență de *concentrația cationului*. Dacă în soluția în care are loc reacția de mai sus se adaugă săruri de potasiu ale unor anioni de sarcini diferite, în aceeași concentrație echivalentă, deși tăria ionică J crește simțitor, constanta de viteză practic nu se schimbă. Tabloul XVIII—3 redă cantitativ aceste rezultate[6]).

TABLOUL XVIII—3

Influența concentrației sărurilor de potasiu (0,02N) asupra vitezei de reacție la 25°C

Sarea	Tăria ionică J	k_1, $M^{-1} \cdot s^{-1}$
KNO_3	0,0240	0,472
K_2SO_4	0,0340	0,472
$K_3Co(CN)_6$	0,0440	0,462

O astfel de comportare cunoscută sub denumirea de efect Olson-Simonson[6]) a mai fost pusă în evidență și la alte reacții între ioni cu sarcini de același semn[7,8]) dar și la unele reacții între ioni de semne diferite, cum este hidroliza alcalină a ionilor monoesterului acidului oxalic și malonic[9]). S-a observat, de asemenea, că natura cationilor sării adăugate poate determina accelerarea reacției. Astfel de anomalii au fost date pe seama unei disocieri incomplete. Ele se explică prin formarea prealabilă de asociații între ionii reactanți și cationii sărurilor adăugate, vădit favorizate de cationii bivalenți și trivalenți. Astfel de asocieri schimbă într-adevăr tăria ionică a soluției și valoarea ei reală nu mai coincide cu cea calculată. Pe de altă parte, formarea unor astfel de asocieri între ioni înseamnă și apariția în soluție a unor noi specii reactante încărcate sau neutre și deci a unui complex activat $\overset{*}{X}$ cu sarcina modificată.

---

[1]) Vol. II, 1, cap. XLVI.
[2]) V. K. La Mer, R. W. Fressenden, *J.Amer.Chem.Soc.*, 54,2351(1932).
[3]) A. Kiss, P. Vass, *Z.Anorg.Chem.*, 217, 305 (1934).
[4]) V. K. La Mer, M. E., Kamner, *J.Am.Chem.Soc.* 57, 2662 (1935).
[5]) C. W. Davies, P. A. H. Wyatt, *Trans.Faraday Soc.*, 45, 770 (1949).
[6]) A. R. Olson, T. R. Simonson, *J.Chem.Physics*, 17, 1167 (1949).
[7]) M. Bobtelsky, B. Perlmutter — Hayman, G. Stein, *Bull.Res.Council Israel*, Sect. A., 9A, 195 (1960).
[8]) L. Rudra, M. N. Das, *J.Chem.Soc.(London)*, A, 630 (1967).
[9]) A. Indelli, G. Nolan, E. S. Amis, *J.Am.Chem.Soc.*, 3237 (1960).

Să revenim la reacția considerată care are loc în prezența cationilor bivalenți. Viteza de reacție exprimată în forma cea mai generală este :

$$-\frac{d[S_2O_3^{--}]}{dt} = k_0[S_2O_3^{--}]\,[BrAc^-]\frac{\gamma_2\gamma_1}{\gamma_3} + k_3[S_2O_3^{--}][BrAc^-][Me^{++}]\gamma_2^2, \qquad \text{(XVIII, 2—2)}$$

în care indicele coeficientului de activitate γ se referă la electrovalență.

Este evident că în timp ce în absența ionilor metalici, complexului activat îi revine o sarcină egală cu -3, în prezența acestora apare un complex activat cu sarcina -1 ceea ce poate explica influența catalitică pozitivă a cationilor bivalenți.

Primul termen al sumei din ecuația (XVIII, 2—2) se obține din produsul dintre constanta de viteză k_0 (prin extrapolare pentru $J = 0$) și valorile calculate ale concentrațiilor adevărate. Termenul al doilea se referă la viteza reacției ce implică un mecanism trimolecular. El se obține din diferența dintre viteza totală de reacție și acest prim termen. Din reprezentarea grafică a produsului $k_3\gamma_2^2$ în funcție de $\left(\frac{J^{1/2}}{1+J^{1/2}} - 0{,}3J\right)$ trebuie

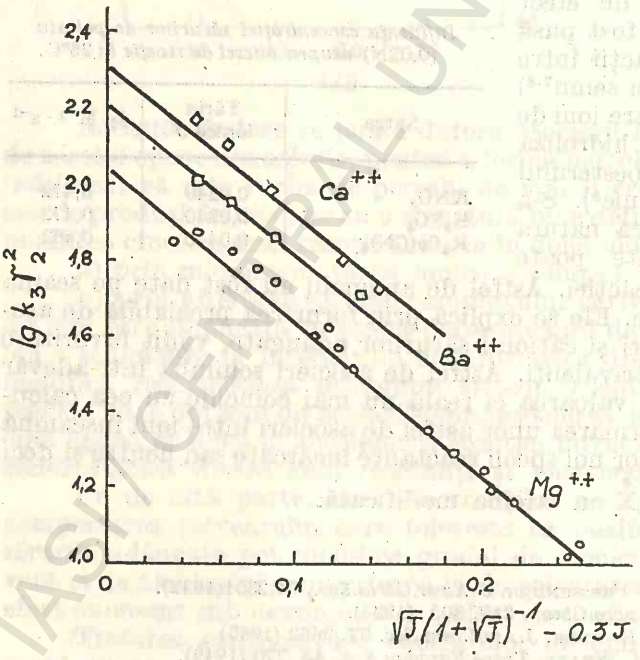


Fig. XVIII—6. — Efectul de sare în prezența cationilor bivalenți.

să se obțină (spre deosebire de reacția k_0) un efect negativ de sare. Aceasta s-ar traduce printr-o dreaptă cu panta teoretică -4. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figura XVIII—6. S-a folosit ca adaos, sare de

Mg^{++}, Ca^{++} sau Ba^{++} iar reactanții sub formă de săruri de sodiu. Rezultă drepte paralele cu panta teoretică. Constantele de viteză extrapolate pentru $f(J) = 0$ sînt consemnate în tabloul XVIII—4.

Se observă că în seria cationilor bivalenți folosiți, deși are loc o ușoară creștere, constanta de viteză k_3 nu variază semnificativ.

TABLOUL XVIII—4

Valoarea constantei de viteză k_3 în prezența cationilor bivalenți ($\lg k_0 = -0{,}61$)

Cationul	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Ba^{++}
$\lg k_3$	0,48	2,05	2,22	2,33

Scăderea constantei de viteză cu creșterea lui $f(J)$ din figura XVIII—6 indică un mecanism care implică reducerea sarcinii complexului activat. În continuare, în loc să ne mai referim la un proces trimolecular în care să fie implicat cationul metalic, să considerăm, așa cum este mai probabil, o reacție bimoleculară între unul din ionii reactanți și perechea de ioni asociați. În acest scop trebuie să ținem cont că în soluție, în prezența cationului bivalent folosit Me^{++}, perechile asociate care se pot forma sînt: MeS_2O_3 și $CH_3BrCOOMe^+$. În aceste condiții, expresia vitezei de reacție se referă la următoarele trei procese simultane, fără a putea preciza apriori care are ponderea cea mai mare:

$$S_2O_3^{--} + BrAc^- \xrightarrow{k_0} S_2O_3Ac^- + Br^- \qquad \text{(XVIII, 2—3)}$$

$$MeS_2O_3 + BrAc^- \xrightarrow{k_2'} S_2O_3Ac^- + Me^{++} + Br^- \qquad \text{(XVIII, 2—4)}$$

$$S_2O_3^{--} + MeBrAc^+ \xrightarrow{k_2'} S_2O_3Ac^- + Me^{++} + Br^- \qquad \text{(XVIII, 2—5)}$$

Așadar în reacțiile (XVIII, 2—4) și (XVIII, 2—5) la care participă perechile de ioni se formează un complex activat care conține cationul metalic bivalent. Ecuația generală a vitezei de reacție va fi:

$$-\frac{d[S_2O_3^{--}]}{dt} = k_0[S_2O_3^{--}][BrAc^-]\frac{\gamma_2\gamma_1}{\gamma_3} + k_2[MeS_2O_3][BrAc^-] + k_2'[S_2O_3^{--}][MeBrAc^+]\gamma_2 \qquad \text{(XVIII, 2—6)}$$

Evident, perechile de ioni formate se găsesc în echilibru cu ionii din care provin, în conformitate cu ecuațiile:

$$MeS_2O_3 \overset{K_2}{\rightleftarrows} Me^{++} + S_2O_3^{--} \qquad \text{(XVIII, 2—7)}$$

$$CH_2BrCOOMe^+ \overset{K_2'}{\rightleftarrows} Me^{++} + CH_2BrCOO^- \qquad \text{(XVIII, 2—8)}$$

ale căror constante de disociere sînt

$$K_2 = \frac{[Me^{++}][S_2O_3^{--}]}{[MeS_2O_3]}\gamma_2^2 \text{ și } K_2' = \frac{[Me^{++}][CH_2BrCOO^-]}{[CH_2BrCOOMe^+]}\gamma_2. \qquad \text{(XVIII, 2—9)}$$

Valorile constantelor de disociere se pot determina cu precizie prin măsurători conductometrice, în absența reacției chimice. Cu ajutorul acestor constante de disociere și folosind pentru coeficientul de activitate expresia :

$$-\lg \gamma_i = 0{,}5\, z_i^2 \left(\frac{J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} - 0{,}3\, J \right),$$

se poate calcula prin aproximații succesive concentrația fiecărei perechi de ioni și de aici tăria ionică reală a amestecului reactant inițial. Așadar, expresia vitezei de reacție (XVIII, 2—6) se mai poate scrie :

$$\frac{d[S_2O_3^{--}]}{dt} = k_0[S_2O_3^{--}][BrAc^-]\frac{\gamma_2\gamma_1}{\gamma_3} + k_2\frac{[Me^{++}][S_2O_3^{--}][BrAc^-]\gamma_2^2}{K_2} + k_2'\frac{[S_2O_3^{--}][Me^{++}][BrAc^-]\gamma_2^2}{K_2'} \qquad \text{(XVIII, 2—10)}$$

sau încă,

$$-\frac{d[S_2O_3^{--}]}{dt} = k_0[S_2O_3^{--}][BrAc^-]\frac{\gamma_2\gamma_1}{\gamma_3} + \left(\frac{k_2}{K_2} + \frac{k_2'}{K_2'}\right)\gamma_2^2[Me^{++}][S_2O_3^{--}][BrAc^-]. \qquad \text{(XVIII, 2—11)}$$

Comparînd ecuația (XVIII, 2—11) cu (XVIII, 2—2) rezultă imediat semnificația constantei k_3 atribuită procesului trimolecular :

$$k_3 = \frac{k_2}{K_2} + \frac{k_2'}{K_2'}. \qquad \text{(XVIII, 2—12)}$$

Se poate aprecia că din motive pur electrostatice este de prevăzut o valoare mai mare pentru k_2 decît pentru k_2' fiind vorba de o reacție între specii cu sarcini opuse.

De asemenea, din determinări experimentale a rezultat și pentru K_2' o valoare mult mai mare decît K_2. În tabloul XVIII—5 sînt prezentate aceste valori.

TABLOUL XVIII—5

Valorile constantelor de disociere (ioni-gram/l) *la* 25 °C [1-3])

Anionul pereche	Cationul pereche				
	Na^+	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Be^{++}
$BrAc^-c(K_2')$	—	—	0,28	0,28	0,57
$S_2O_3^{--}(K_2)$	—	0,11	0,015	0,009	0,006

[1]) C. W. Davies, I. W. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1547 (1958).
[2]) C. W. Davies, P. A. H. Wyatt, *Trans.Faraday.Soc.*,**45**, 770 (1949).
s) T. O. Denney, C. B. Monk, *Trans.Faraday.Soc.*, **47**, 992 (1951).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Figura XVIII—7 reprezintă graficul $\lg k_2$ vs $\sqrt{J}\,(1+\sqrt{J})^{-1}-1$, pentru reacţia $BaS_2O_3 + CH_2BrCOO^-$.

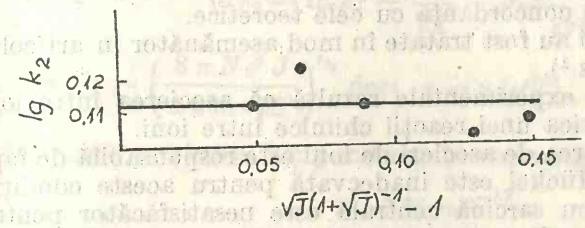


Fig. XVIII—7. — Efectul de sare la reacţia $BaS_2O_3 + CH_2BrCOO^-$.

Panta egală cu zero concordă cu tipul de reacţie la care participă o specie fără sarcină ($z_A z_B = 0$). Se găseşte astfel $k_2 = 1{,}27\ M^{-1}\cdot s^{-1}$. Pentru reacţia similară la care participă CaS_2O_3, se obţine o valoare foarte apropiată, $1{,}34\ M^{-1}\cdot s^{-1}$. Aceste rezultate concordă cu opinia după care cationii adăugaţi nu ar exercita efecte specifice în reactivitatea complexului activat iar efectul catalitic ceva mai mare pentru ionul de Ba^{++} (vezi tabloul XVIII—4) trebuie atribuit unei concentraţii mai mari în perechea de ioni asociaţi MeS_2O_3 (vezi tabloul XVIII—5). Aşadar, presupunînd că valorile constantei k_2, respectiv k_2' sînt independente de natura chimică a cationului bivalent adăugat, se pot determina separat valorile lor din aceleaşi date cinetice şi anume:

$$\frac{k_3^{Mg}}{k_3^{Ba}} = \frac{\dfrac{k_2}{K_2^{Mg}} + \dfrac{k_2'}{K_2'^{Mg}}}{\dfrac{k_2}{K_2^{Ba}} + \dfrac{k_2'}{K_2'^{Ba}}} = \frac{\dfrac{k_2K_2'^{Mg} + k_2'K_2^{Mg}}{K_2^{Mg}\,K_2'^{Mg}}}{\dfrac{k_2K_2'^{Ba} + k_2'K_2^{Ba}}{K_2^{Ba}\,K_2'^{Ba}}} \qquad \text{(XVIII, 2—13)}$$

sau încă

$$\frac{k_3^{Mg}}{k_3^{Ba}} = \frac{k_2K_2'^{Mg} + k_2'K_2^{Mg}}{k_2K_2'^{Ba} + k_2'K_2^{Ba}} = \frac{K_2^{Ba}K_2'^{Ba}}{K_2^{Mg}K_2'^{Mg}}. \qquad \text{(XVIII, 2—14)}$$

Înlocuind în această ecuaţie toate valorile cunoscute, rămîne o ecuaţie în k_2 şi k_2'. S-a obţinut astfel $k_2' = 6{,}0\ k_2$, iar cînd s-a folosit ecuaţia (XVII, 2—14) pentru cuplul magneziu-calciu a rezultat $k_2' = 6{,}4\ k_2$.

Utilizînd valoarea medie $k_2' = 6{,}2\ k_2$ în ecuaţia (XVIII, 2—12), se obţin pentru cele două constante de viteză valorile consemnate în tabloul XVIII—6.

TABLOUL XVIII—6

Constantele de viteză ale reacţiei $S_2O_3^{--} + BrAc^-$ în soluţie apoasă la 25°C şi efectul electrolitului

Reactanţii	Constantele de viteză bimoleculare, $M^{-1}\cdot s^{-1}$	Sarcinile ionilor reactanţi	Sarcina complexului activat	$\dfrac{d\lg k_0}{d f(J)}$
$S_2O_3^{--} + BrAc^-$	$k_0 = 0{,}247$	−2, −1	−3	+2
$MeS_2O_3 + BrAc^-$	$k_2 = 1{,}23$	0, −1	−1	0
$S_2O_3^{--} + MeBrAc^+$	$k_2' = 7{,}63$	−2, +1	−1	−2

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Valorile constantelor din tablou au fost extrapolate pentru diluție infinită. Se observă că ele se inseriază în ordinea cerută de interacțiile electrostatice ale sarcinilor ionilor (coloana a III-a) și că valorile pantelor din ultima coloană sînt în concordanță cu cele teoretice.

O serie de alte reacții au fost tratate în mod asemănător în articolul de ansamblu a lui Davies [1]).

Din analiza datelor experimentale rezultă că asocierea între ioni poate afecta sensibil cinetica unei reacții chimice între ioni.

Dar nu numai formarea de asocieri de ioni este responsabilă de faptul că teoria lui Debye-Hückel este inadecvată pentru aceste condiții. Însuși modelul de sferă cu sarcină centrală este nesatisfăcător pentru ionii mari organici cu mai mult decît o singură grupă cu sarcină. De aceea, unele dintre reacțiile studiate nu au putut fi nici pînă astăzi complet elucidate.

3. ENERGIA DE ACTIVARE ȘI ENERGIA LIBERĂ DE ACTIVARE LA REACȚIILE INTERIONICE

Cristiansen [2]) s-a ocupat de asemenea de reacțiile dintre ioni ajungînd în final, în baza teoriei sale, la o relație de același tip ca aceea a lui Brönsted-Bjerrum. Teoria sa poate fi rezumată în următoarele trei premise:

1) o reacție chimică are loc între doi ioni cînd ei posedă o energie totală E și centrul sarcinilor lor se apropie pînă la o anumită distanță critică r,

2) energia totală E include o componentă electrostatică E_{el} și o componentă neelectrostatică (chimică) E_n

3) energia de interacție electrostatică E_{el} a ionilor se datorește forțelor de interacție coulombiene pentru care teoria lui Debye-Hückel conduce la următoarea expresie, în cazul soluțiilor diluate:

$$E_{el} = \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r}(1 - \varkappa r) .$$

Deci

$$E = E_n + E_{el} = E_n + \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r}(1 - \varkappa r) . \qquad \text{(XVIII, 3—1)}$$

Energia totală E este de fapt energia de activare adevărată a reacției considerată, pentru care constanta de viteză după Arrhenius este:

$$k_2 = A\, e^{-E_A/kT} , \qquad \text{(XVIII, 3—2)}$$

în care A are semnificația unui factor de ciocnire standard Z^0, după Cristiansen, iar E_A este energia aparentă de activare, definită prin relația:

$$E_A = kT^2 \left(\frac{\mathrm{d} \ln k_2}{\mathrm{d}t}\right)_P . \qquad \text{(XVIII, 3—3)}$$

---

[1]) C. W. Davies, în „Progress in Reaction Kinetics", vol. I, New York, Oxford, London, Paris, 1961, p. 163.

[2]) J. A. Cristiansen, *Z. Physik. Chem.*, **113**, 35 (1924).

Logaritmînd ecuația (XVIII, 3—2) și substituind pe E_A cu E se obține:

$$\ln k_2 = \ln Z^0 - \frac{E_n}{kT} - \frac{z_A z_B e^2 (1 - \varkappa r)}{\varepsilon r k T}, \qquad \text{(XVIII, 3—4)}$$

în care $\varkappa = \left(\frac{8\pi N e^2 J}{1\,000\,\varepsilon kT}\right)^{1/2}$ deci $\varkappa = \varkappa\,[\varepsilon(T), J]$. Constanta dielectrică ε scade cu creșterea temperaturii în concordanță cu ecuația empirică:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-LT}, \qquad \text{(XVIII, 3—5)}$$

în care L este o constantă, specifică fiecărui lichid[1,2].
Se logaritmează și se derivează expresia constantei de viteză în raport cu temperatura așa cum cere ecuația (XVIII, 3—4), ținînd cont că factorul preexponențial A, energia neelectrostatică E_n și tăria ionică J sînt independente de temperatură. Se obține:

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T} = \frac{E_n}{kT^2} + \frac{z_A z_B e^2}{kr}\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(-\frac{1-\varkappa r}{\varepsilon T}\right), \qquad \text{(XVIII, 3—6)}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(-\frac{1-\varkappa r}{\varepsilon T}\right) = -\frac{\varepsilon T\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(1-\varkappa r) - (1-\varkappa r)\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(\varepsilon T)}{\varepsilon^2 T^2} \qquad \text{(XVIII, 3—7)}$$

Cum $\varkappa$ poate fi exprimat prin: $\varkappa = K\left(\frac{1}{\varepsilon T}\right)^{1/2}$ (XVIII, 3—8)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(1-\varkappa r) = -\frac{r}{2}\,K\,(\varepsilon T)^{1/2}\,\frac{\left(\varepsilon + T\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T}\right)}{\varepsilon^2 T^2}, \qquad \text{(XVIII, 3—9)}$$

Înlocuind pe (XVIII, 3—8) și (XVIII, 3—9) în ecuația (XVIII, 3—7), se obține:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(-\frac{1-\varkappa r}{\varepsilon T}\right) = \frac{-\frac{rK}{2(\varepsilon T)^{1/2}}\left(\varepsilon + T\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T}\right) + \frac{1-\varkappa r}{\varepsilon T^2}\left(\varepsilon + T\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T}\right)}{\varepsilon^2 T^2} =$$

$$= -\frac{rK\left(1 + T\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\varepsilon \mathrm{d}T}\right)}{2(\varepsilon T)^{1/2}\,\varepsilon T^2} + \frac{(1-\varkappa r)\left(1 + T\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\varepsilon \mathrm{d}T}\right)}{\varepsilon T^2} = -\frac{rK\,(1 + T\mathrm{d}\ln\varepsilon/\mathrm{d}T)}{2(\varepsilon T)^{1/2}\varepsilon\,T^2} +$$

$$+ \frac{(1-\varkappa r)(1 + T\mathrm{d}\ln\varepsilon/\mathrm{d}T)}{\varepsilon T^2}. \qquad \text{(XVIII, 3—10)}$$

---

[1] H. Abegg, *Ann. Physik*, 60, 54 (1897).
[2] C. Morgan, P., Smith, J., *Amer. Chem. Soc.*, 50, 1547 (1928).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd cont de expresia (XVIII, 3—5), ecuația (XVIII, 3—10) devine :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(1-\frac{1-\varkappa r}{\varepsilon T}\right)=-\frac{\varkappa r}{2}\frac{(1-LT)}{\varepsilon T^2}+\frac{(1-\varkappa r)(1-LT)}{\varepsilon T^2}=$$

$$=\frac{(1-LT)}{\varepsilon T^2}\left(1-\frac{3}{2}\varkappa r\right). \qquad \text{(XVIII, 3—11)}$$

Revenind la ecuația (XVIII, 3—6), rezultă :

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}=\frac{E_n}{kT^2}+\frac{z_A z_B e^2}{kr\varepsilon T^2}(1-LT)\left(1-\frac{3}{2}\varkappa r\right). \qquad \text{(XVIII, 3—12)}$$

Substituind această relație în ecuația (XVIII, 3—3) Moelwyn-Hughes [1]) obține următoarea expresie pentru energia de activare E_A :

$$E_A=E_n+\frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r}(1-LT)\left(1-\frac{3}{2}\varkappa r\right). \qquad \text{(XVIII, 3—13)}$$

Pentru o soluție a cărei tărie ionică tinde către zero, această ecuație devine :

$$\underset{\varkappa\to 0}{E_A}=E_n+\frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r}(1-LT). \qquad \text{(XVIII, 3—14)}$$

În concordanță cu ecuația (XVIII, 3—13) rezultă că pentru o reacție dată, energia aparentă de activare E_A va crește sau descrește în dependența sa de tăria ionică, după semnul termenului $(1-LT)$; de asemenea, pentru un solvent dat, E_A poate crește sau descrește odată cu tăria ionică după cum este semnul produsului $z_A z_B$. În tabloul XVIII—7 este calculat termenul $(1-L)$ pentru o serie din solvenții cei mai uzuali [2]).

TABLOUL XVIII—7

Constantele dielectrice și valorile termenului $(1-LT)$

Lichidul	$\varepsilon^{25°C}$	$1\cdot10^3$, °K^{-1}	$(1-LT)$
$C_2H_5CH_3$	2,340	0,673	+0,799
nC_6H_{14}	1,885	0,714	+0,788
CCl_4	2,238	0,843	+0,748
C_6H_6	2,272	0,876	+0,739
C_6H_5Cl	6,555	2,89	+0,138
$CHCl_3$	4,45	3,33	+0,007
$C_6H_5COCH_3$	17,7	4,10	−0,223
$(CH_3)_2CO$	30,3	4,63	−0,380
H_2O	78,53	4,63	−0,380
$C_6H_5NO_2$	34,85	5,21	−0,553
CH_3OH	31,60	5,39	−0,607
C_2H_5OH	24,30	6,02	−0,795
HCl	4,97	6,52	−0,944
$(CH_3)_2OH$	9,268	8,80	−1,623

[1]) E. A. Moelwyn-Hughes, „Kinetics of Reactions in Solution", ed. I-a, London 1933, p. 199. *Proc.Roy.Soc.*, A 155, 308 (1936).

[2]) E. A. Moelwyn-Hughes, „Physical Chemistry", ed. a II-a, London, 1961, p. 801.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuația (XVIII, 3—13) se mai poate scrie sub forma :

$$E_A = E_A^0 - \frac{3}{2}\frac{z_A z_B e^2 \varkappa}{\varepsilon}(1 - LT) , \qquad \text{(XVIII, 3—15)}$$

în care E_A^0 rezultă a fi energia de activare a reacției într-o soluție de tărie ionică zero și are semnificația : $E_n + \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r}(1 - LT)$. Folosind ca solvent H_2O la 25°C ea devine :

$$E_A = E_A^0 + 792 z_A z_B J^{1/2}, \qquad \text{(XVIII, 3—16)}$$

relație din care rezultă dependența directă a energiei E_A de tăria ionică (pentru $J \leqslant 0{,}01$). În cazul unui solvent oarecare, pentru orice temperatură ea capătă forma :

$$E_A = E_A^0 + B\, z_A z_B\, J^{1/2} , \qquad \text{(XVIII, 3—17)}$$

în care

$$B = \frac{3}{2}\frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon}(1 - LT)\left(\frac{8\pi N e^2}{1\,000\,\varepsilon kT}\right)^{1/2}.$$

În tabloul XVIII—8 sînt exemplificate cîteva reacții din care se vede că semnul pentru variația energiei E_A cu tăria ionică este corect.

TABLOUL XVIII—8

Variația lui E_A în raport cu J în soluție apoasă[1])

Reacția	$z_A z_B$	J	T	E_A,(exp) cal/mol	Diferența în E_A	
					exp.	calc. (XVIII, 3—16)
$NH_4 + NCO^-$	−1	0	313,2	24 455 ± 8	−230	−246
		0,05		24 200		
		0,20		23 970		
$BrAc^- + S_2O_3^{--}$	+2	0	285,6	15 799 ± 31	+127	+123
		0,008		15 881		
		0,020		16 008		
$BrY^{--} + OH^-$	+2	0	288,1	12 361 ± 14	+31	+ 59
		0,0023		12 439		
		0,0086		12 470		

Este posibil ca prin schimbarea compoziției mediului de reacție să se mențină constanta dielectrică la o valoare fixă. În acest caz la derivarea lui $\ln k_2$ din ecuația (XVIII, 3—4) în raport cu temperatura să se țină cont că ε este constant. Astfel :

$$E_\varepsilon = kT^2\left(\frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}\right)_{P,\varepsilon} = E_n + \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r}\left(1 - \frac{3}{2}\varkappa r\right), \qquad \text{(XVIII, 3—18)}$$

[1]) E. A. Moelwyn-Hughes, „The Chemical Statics and Kinetics in Solutions", London New York, 1971, p. 179.

BUKA / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

expresie care corespunde ecuației (XVIII, 3—13) pentru L egal cu zero și care pentru tărie ionică nulă devine:

$$\underset{\varkappa=0}{E'_\varepsilon} = E_n + \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r}. \qquad \text{(XVIII, 3—19)}$$

Ea a fost denumită de Amis[1]) energie de activare „izodielectrică" și de Svirbely și Warner[2]) energia de activare „adevărată" (întrucît constanta dielectrică nu se schimbă cînd variază temperatura). Diferența între energia de activare aparentă și cea adevărată:

$$E_\varepsilon - E_A = \frac{z_A z_B e^2 LT}{\varepsilon r}\left(1 - \frac{3}{2}\varkappa T\right) \qquad \text{(XVIII, 3—20)}$$

permite calcularea energiei E_ε:

$$E_\varepsilon = E_A + \frac{z_A z_B e^2 LT}{\varepsilon r}\left(1 - \frac{3}{2}\varkappa T\right). \qquad \text{(XVIII, 3—21)}$$

Pentru soluții în care $J \simeq 0$ ecuația (XVIII, 3—21) arată că energia de activare izodielectrică E_ε trebuie să fie mai mare decît energia de activare aparentă E_A în cazul reacțiilor dintre ioni cu sarcini de același semn și bineînțeles mai mică dacă ionii au sarcini opuse.

Una din aplicațiile imediate ale energiei de activare caracteristice reacțiilor dintre ioni o reprezintă elaborarea unor metode simple de calcul pentru a se evalua distanța critică interionică.

Energia liberă de activare pentru formarea complexului activat din doi ioni, ΔG^*_X sau $\Delta \overset{*}{G}$ cum se notează în mod curent, este compusă din trei termeni:

$\Delta \overset{*}{G}_{el}$, variația energiei libere asociată forțelor electrostatice dintre cei doi ioni reactanți cînd se apropie unul de celălalt;

$\Delta \overset{*}{G}_0$ variația de energie liberă la formarea complexului activat în absența oricărui efect electrostatic, provenind în principal din forțele chimice dintre speciile reactante, incluzînd și eventuala variație a interacțiilor de tip Van der Waals;

$\Delta \overset{*}{G}_J$, contribuția energiei libere de pe urma interacțiilor dintre reactanți și alte specii încărcate din soluție.

Așadar:

$$\Delta \overset{*}{G} = \Delta \overset{*}{G}_0 + \Delta \overset{*}{G}_{el} + \Delta \overset{*}{G}_J \qquad \text{(XVIII, 3—22)}$$

Termenii $\Delta \overset{*}{G}_{el}$ și $\Delta \overset{*}{G}_J$ sînt de natură electrostatică și vor fi puternic afectați de proprietățile electrice ale mediului de reacție: $\Delta \overset{*}{G}_{el}$ de constanta dielectrică ε a solventului iar $\Delta \overset{*}{G}_J$ de constanta dielectrică ε și de

[1]) E. S. Amis, „Kinetics of Chemical Change in Solution" 1949; „olvent Effects on Reaction Rates and Mechanism", New York, 1966.

[2]) W. L. Svirbely, J. C. Warner, *J.Amer.Chem.Soc.*, 60, 330 (1938)

tăria ionică J a soluției. Pentru evaluarea acestor termeni servesc considerațiile din paragrafele anterioare. $\Delta\overset{*}{G}_0$ fiind de natură neelectrostatică, notată adesea $\Delta\overset{*}{G}_n$, este o caracteristică a reacției însăși și nu a solventului de aceea acest termen poate fi definit drept energia liberă de activare a reacției într-un mediu cu constantă dielectrică infinită în care orice fel de forțe de natură electrostatică sînt anulate. Evaluarea acestui termen nu pune probleme noi teoretice, fiind aceleași de la reacțiile chimice obișnuite, în fază gazoasă. În consecință, expresia constantei de viteză în acord cu teoria stării de tranziție va fi:

$$\ln k_i = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta\overset{*}{G}_0 + \Delta\overset{*}{G}_{el} + \Delta\overset{*}{G}_J}{kT}. \qquad \text{(XVIII, 3—23)}$$

În situația în care $\Delta\overset{*}{G}_J = 0$ adică fie în soluții diluate pentru care tăria ionică J tinde către zero, fie pentru constantele de viteză extrapolate la tărie ionică zero, expresia (XVIII, 3—22) devine:

$$\ln k_i = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta\overset{*}{G}_0}{kT} - \frac{\Delta\overset{*}{G}_{el}}{kT} \qquad \text{(XVIII, 3—23')}$$

sau încă:

$$\ln k_i = k_0 - \frac{\Delta\overset{*}{G}_{el}}{kT}, \qquad \text{(XVIII, 3—24)}$$

în care semnificația lui $\Delta\overset{*}{G}_{el}$ este bunăoară cea dată de relația (XVIII, 1—6) cînd se obține expresia (XVIII, 1—10):

$$\ln k_i = \ln k_0 - \frac{z_A z_B e^2}{kT\varepsilon R_{AB}}.$$

Evident, dacă se iau în considerație și efectele de sare, variațiile în constanta de viteză k_i provin fie din variația lui $\Delta\overset{*}{G}_J$ (efectul primar de sare), fie din schimbarea concentrației ionilor reactanți. În orice caz, atît ionii reactanți cît și complexul activat înconjurați fiind de atmosfera ionilor de semn opus contribuie la energia liberă de activare $\Delta\overset{*}{G}_J$ care adăugată la expresia de mai sus conduce la:

$$\ln k_i = \ln k_0 - \frac{z_A z_B e^2}{kT\varepsilon R_{AB}} + \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon kT} \varkappa J^{1/2}, \qquad \text{(XVIII, 3—25)}$$

adică tocmai ecuația Brönsted-Cristiansen-Scatchard. Deoarece energia liberă conține în ea termenul entropic care este de natură macroscopică fiind o mărime statistică, este mai corectă folosirea energiei libere pro mol și nu pro moleculă în expresiile de mai sus, adică: $\Delta\overset{*}{G}/kT$ să se înlocuiască cu $N\Delta\overset{*}{G}/RT$.

Atît entropia de activare cît și energia de activare pot fi separate în trei termeni ca și energia liberă de activare:

$$\Delta\overset{*}{S} = \Delta\overset{*}{S}_0 + \Delta\overset{*}{S}_{el} + \Delta\overset{*}{S}_J, \qquad \text{(XVIII, 3—26)}$$

$$E = E_0 + E_{el} + E_J \qquad \text{(XVIII, 3—27)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd cont de relațiile dintre E și ΔH, respectiv dintre H și ΔS se poate scrie:

$$E_0 = \Delta \overset{*}{G}_{el} + T\,\Delta \overset{*}{S}_0 + RT\,, \qquad \text{(XVIII, 3—28)}$$

$$E_{el} = \Delta \overset{*}{G}_{el} + T\,\Delta \overset{*}{S}_{el}\,, \qquad \text{(XVIII, 3—29)}$$

$$E_J = \Delta \overset{*}{G}_J + T\,\Delta \overset{*}{S}_J\,, \qquad \text{(XVIII, 3—30)}$$

în care

$$\Delta \overset{*}{S} = -\frac{\partial\,\Delta G}{\partial\,T}\,.$$

Referindu-ne în cazul concret al contribuției electrostatice și ținînd cont de expresia lui $\Delta \overset{*}{G}_{el}$, rezultă:

$$\Delta \overset{*}{S}_{el} = \frac{\Delta \overset{*}{G}_{el}}{T}\,\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln T} \qquad \text{(XVIII, 3—31)}$$

și deci:

$$E_{el} = \Delta \overset{*}{G}_{el}\left(1 + \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln T}\right). \qquad \text{(XVIII, 3—32)}$$

Pentru foarte mulți solvenți termenul $\left(1 + \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln T}\right)$ este negativ în care caz relațiile (XVIII, 3—31) și (XVIII, 3—32) arată că viteza unei reacții interionice va fi afectată mai mult de entropia electrostatică de activare decît de energia electrostatică de activare și cele două efecte acționează în sens opus. O astfel de comportare rezultă din compararea vitezei de reacție între reactanți încărcați și neîncărcați electric, dar cu structuri similare. Astfel este reacția de hidroliză alcalină a esterului $(C_2H_5)_3NCH_2COOC_2H_5$ studiată de Bell și Lindars[1]) ce decurge cu o viteză de 200 de ori mai mare decît a acetatului neutru. Creșterea vitezei de reacție la trecerea de la acetatul cu sarcină la cel neutru se datorește factorului $e^{\Delta \overset{*}{S}/R}$ care crește de 500 de ori în timp ce termenul $e^{-E/RT}$ descrește cu mai puțin de 3 ori.

O reacție care s-a pretat la o analiză mai amănunțită a contribuțiilor electrostatice și neelectrostatice la parametrii de activare ai unei reacții între ioni este conversia cianatului de amoniu în uree[2,3]):

$$NH_4^+ + NCO^- \rightleftharpoons CO(NH_2)_2$$

---

[1]) R. P. Bell, E. J. Lindars, *J.Chem.Soc.*, 4601 (1954).
[2]) P. A. H. Wyatt, H. L. Kornberg, *Trans.Faraday Soc.*, **48**, 454 (1952).
[3]) J. Weil, J. C. Morris, *J.Amer.Chem.Soc.*, **71**, 1664 (1949).

În tabloul XVIII—9 sînt date energiile de activare izodielectrice E_ε și $\lg A_\varepsilon$ extrapolate la $J = 0$.

Cum $\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln T} = 0$, rezultă $\Delta S_{el} = 0$ și cum $J = 0$, $(\Delta \overset{*}{S})_\varepsilon$ este chiar $\Delta \overset{*}{S}_0$. Într-adevăr după cum se vede din tablou, $(\Delta \overset{*}{S})_\varepsilon$ nu variază cu schimbarea lui ε ceea ce susține presupunerea că $\Delta \overset{*}{S}_0$ este o caracteristică a reacției și nu a solventului. Pentru condiția pusă (solvent izodielectric și tărie ionică nulă) relația (XVIII, 3 — 32) devine :

TABLOUL XVIII—9

E_ε și $\lg A_\varepsilon$, la $J = 0$, pentru reacția $NH_4^+ + HCO^- \rightleftharpoons CO(NH_2)_2$

ε	$(\lg A)_\varepsilon$	$(\Delta \overset{*}{S})_\varepsilon$ cal/grad	E_ε kcal/mol
63,5	11,77	—4,5	18,84
55	11,80	—4,4	18,50
50	11,71	—4,7	18,81
45	11,75	—4,6	17,84
40	11,78	—4,5	75,59

$$E_{el} = \Delta \overset{*}{G}_{el}.$$

Cum E_0 se presupune independent de constanta dielectrică rezultă că această energie de activare poate fi calculată din extrapolarea lui E_ε la constantă dielectrică infinită. Astfel s-a procedat pentru reacția de mai sus, în figura XVIII—8. Din panta dreptei experimentale s-a obținut o

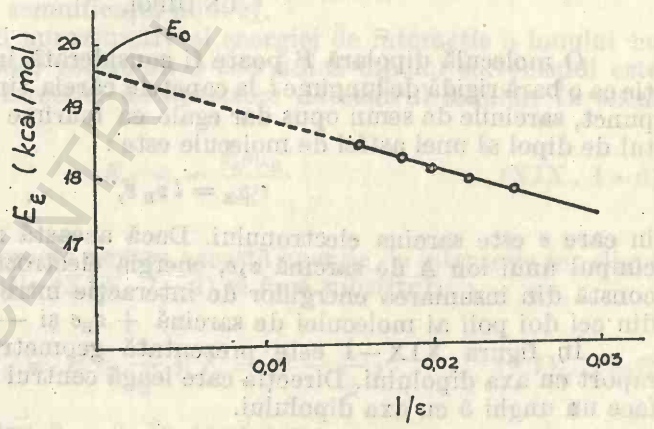


Fig. XVIII — 8. — Extrapolarea energiei de activare izodielectrică la constanta dielectrică infinită unde dispar efectele electrostatice.

valoare rezonabilă de 2,2Å pentru $\overset{*}{r}$ distanța critică din complexul activat.

Capitolul XIX

REACȚII ION-DIPOL ȘI DIPOL-DIPOL. EFECTE DE SOLVENT

În reacțiile dintre ioni, contribuția efectelor electrostatice la energia liberă de activare este de ordinul a cîtorva kcal/mol. Pentru astfel de reacții variațiile mici $\Delta\overset{*}{G}_0$ de la un solvent la altul sînt în mod obișnuit acoperite de variațiile lui $\Delta\overset{*}{G}_{el}$ și $\Delta\overset{*}{G}_J$ astfel că efectele de solvent pot fi explicate prin variația constantei dielectrice. Forțele electrostatice dintre un ion și un dipol, și cu atît mai mult între doi dipoli, sînt mult mai slabe (comparabile cu forțele van der Waals dintre moleculele vecine cele mai apropiate) astfel încît variația lui $\Delta\overset{*}{G}_{el}$ și $\Delta\overset{*}{G}_J$ cu constanta dielectrică a solventului este de același ordin cu variația lui $\Delta\overset{*}{G}_0$. În aceste condiții efectul de solvent datorit constantei dielectrice nu are o pondere mai mare decît efectul specific și structural de solvent.

1. INTERACȚII ELECTROSTATICE

1.1. INTERACȚIA ELECTROSTATICĂ ÎNTRE UN ION ȘI UN DIPOL

O moleculă dipolară B poate fi considerată într-o primă aproximație ca o bară rigidă de lungime l la capetele căreia sînt concentrate într-un punct, sarcinile de semn opus dar egale ca mărime $+ze$ și $-ze$. Momentul de dipol al unei astfel de molecule este :

$$\mu_B = l z_B e, \qquad \text{(XIX, 1—1)}$$

în care e este sarcina electronului. Dacă această moleculă se găsește în cîmpul unui ion A de sarcină $z_A e$, energia electrostatică a acestui dipol constă din însumarea energiilor de interacție între sarcina $z_A e$ și fiecare din cei doi poli ai moleculei de sarcină $+z_B e$ și $-z_B e$.

În figura XIX—1 este prezentată geometria poziției ionului în raport cu axa dipolului. Direcția care leagă centrul dipolului cu al ionului face un unghi ϑ cu axa dipolului.

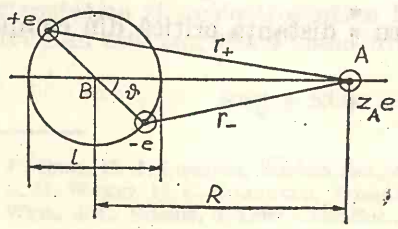


Fig. XIX—1. — Schema interacției ion-dipol.

Energia totală de interacție este[1]):

$$E_{el} = \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r_+} - \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r_-}. \qquad \text{(XIX, 1—2)}$$

Înlocuind distanțele r_+ și r_- funcție de R se obține:

$$E_{el} = -\frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon R}\left\{\left[1 - \left(\frac{1}{R}\cos\vartheta - \frac{l^2}{4R^2}\right)\right]^{-1/2} - \right.$$
$$\left. - \left[1 + \left(\frac{1}{R}\cos\vartheta + \frac{l^2}{4R^2}\right)\right]^{-1/2}\right\}. \qquad \text{(XIX, 1—3)}$$

Dacă se presupune că $l \ll R$, se dezvoltă în serie după Taylor expresia în puterile lui l/R, neglijîndu-se termenii superiori, cînd se obține:

$$E_{el} = -\frac{z_A e \mu_B \cos\vartheta}{\varepsilon R^2}\left(1 - \frac{3}{8}\frac{l^2}{R^2}\right). \qquad \text{(XIX, 1—4)}$$

Dacă $l/R \ll 1$ energia de interacție a ionului cu dipolul B este dată de:

$$E_{el} = -\frac{z_A e\, \mu_B \cos\vartheta}{\varepsilon R^2}, \qquad \text{(XIX, 1—5)}$$

în care R are de fapt semnificația unui r_X^*.

Pentru un calcul aproximativ al energiei de interacție a ionului cu solvenții polari se poate considera $\vartheta \simeq 0$ adică dipolul solventului este orientat de-a lungul direcției de apropiere de centrul ionului. În acest caz:

$$E_{el} = -\frac{z_A e \mu_B}{\varepsilon R^2}. \qquad \text{(XIX, 1—6)}$$

O formulă mai corectă pentru această energie de interacție ion-dipol se obține dacă în ecuația (XIX, 1—2) se face substituția:

$$r_+ = R + \frac{l}{2} \text{ și } r_- = R - \frac{l}{2}, \qquad \text{(XIX, 1—7)}$$

egalități valabile pentru $\vartheta = 0$. În acest caz:

$$E_{el} = \frac{z_A e^2}{\varepsilon\left(R + \frac{l}{2}\right)} - \frac{z_A e^2}{\varepsilon\left(R - \frac{l}{2}\right)} = -z_A e^2 \frac{1}{\varepsilon\left(R + \frac{l}{2}\right)\left(R - \frac{l}{2}\right)}$$
$$\text{(XIX, 1—8)}$$

[1]) Vol. II, 1, p. 370.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau încă

$$E_{el} = -z_A e^2 \frac{l}{\varepsilon\left(R^2 - \frac{l^2}{4}\right)} = -\frac{z_A e \mu_B}{\varepsilon R^2} \frac{1}{1 - \left(\frac{l}{2R}\right)^2}. \quad \text{(XIX, 1—9)}$$

Această relație spre deosebire de (XIX, 1—6) obținută pentru $R \gg l$ este valabilă pentru orice valoare a lui R. Așadar, deși relația simplificată (XIX, 1—6) este curent folosită în calcule, ea introduce un grad cu atît mai mare de imprecizie cu cît crește apropierea între ion și dipol. În cele ce urmează vom lua totuși în considerare ecuația (XIX, 1—6) pentru simplitatea ei. Această energie de interacție reprezintă deci contribuția electrostatică la energia liberă de activare $\Delta\overset{*}{G}_{el}$ pentru așa-numitele reacții „în linie" sau „la cap" ($\vartheta = 0$), deci:

$$\Delta\overset{*}{G}_{el} = -\frac{z_A e \mu_B}{\varepsilon R^2}. \quad \text{(XIX, 1—10)}$$

Efectul electrostatic va fi negativ ducînd la o coborîre a energiei libere de activare totale dacă ionul va întîlni capul dipolului de același semn și bineînțeles va fi pozitiv în cazul dipolului orientat pe linia de întîlnire cu polul de semn contrar ionului. În realitate, de cele mai multe ori nu este îndeplinită condiția unei interacții ion-dipol $\vartheta = 0$ și atunci ecuația valabilă pentru $\Delta\overset{*}{G}_{el}$ este (XIX, 1—5). Introducînd expresia (XIX, 1—10) în ecuația (XVIII, 3—24) se obține:

$$\ln k_l = \ln k_0 + \frac{z_A e \mu_B}{kT\varepsilon r_x^{*2}}. \quad \text{(XIX, 1—11)}$$

Această ecuație prevede o variație liniară a lui k_l funcție de inversul constantei dielectrice, cu pantă pozitivă sau negativă după orientarea dipolului pe linia de întîlnire cu polul de același semn cu al ionului respectiv, sau de semn contrar. Din această pantă evident se poate calcula R care este de fapt $\overset{*}{r}$ din complexul activat. Astfel, pentru reacția dintre ionul Cl^- și N-cloropropionalida [1]) sau pentru reacția dintre ionul OH^- și alcoolul diacetonei [2]) s-au obținut valorile rezonabile de 3,4 Å, respectiv 5,5 Å. Faptul că panta dreptei în reprezentarea lg k_l vs $1/\varepsilon$ este pozitivă pentru prima reacție și negativă pentru a doua, arată că explicația acestei comportări nu mai poate fi susținută doar de contribuția electrostatică; desigur, sînt implicate și alte efecte, spre exemplu solvatarea care nu a fost luată în considerare.

Trebuie menționat că și în cazul unei reacții ion-ion dacă aceștia au momente de dipol semnificative trebuie luate neapărat în considerare pentru $\Delta\overset{*}{G}_{el}$ și interacțiile ion-dipol și cele dipol-dipol.

[1]) K. J. Laidler, H. Eyring, *An. N. Y. Acad. Sci.*, **39**, 303 (1940).
[2]) E. S. Amis, *J. Chem. Educ.*, **30**, 351 (1953).

1.2. INTERACȚIA ELECTROSTATICĂ ÎNTRE DOI DIPOLI

Pentru interacția electrostatică între doi dipoli rigizi (interacție de orientare) se pornește ca și în cazul precedent, de la geometria poziției dipolului A și B, pentru a exprima energia de interacție electrostatică a ambilor poli ai dipolului A cu cei doi poli ai moleculei dipolare B :

$$E_{el} = \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r_{A_1B_2}} - \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r_{A_1B_4}} + \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r_{A_2B_3}} - \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r_{A_2B_4}} =$$

$$= \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon}\left(\frac{1}{r_{A_1B_2}} - \frac{1}{r_{A_1B_4}} - \frac{1}{r_{A_2B_3}} + \frac{1}{r_{A_2B_4}}\right). \qquad \text{(XIX, 1—12)}$$

Aducînd la același numitor în paranteză :

$$E_{el} = \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon}\left(\frac{r_{A_1B_4} r_{A_2B_3} r_{A_2B_4} - r_{A_1B_2} r_{A_2B_3} r_{A_3B_4} + r_{A_1B_3} r_{A_1B_4} r_{A_2B_4} + r_{A_1B_3} r_{A_1B_4} r_{A_2B_3}}{r_{A_1B_2} r_{A_1B_4} r_{A_2B_3} r_{A_2B_4}}\right)$$

(XIX, 1—13)

$z_A e$ și $z_B e$ fiind sarcinile polilor celor două molecule A și B ; indicele lui r specifică distanțele între polii celor doi dipoli. Figura XIX—2 arată geometria acestui tip de interacție.

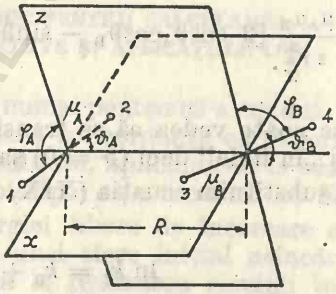


Fig. XIX—2. — Diagrama schematică a interacției dipol-dipol.

Pentru cazul cel mai simplu și care este frecvent întîlnit, cînd ambii dipoli sînt așezați în linie dreaptă, dacă considerăm $l_1 = l_2 = l$, următoarele relații sînt valabile :

$$r_{A_1B_2} = R; \qquad r_{A_1B_4} = R + l; \qquad r_{A_2B_3} = R - l; \qquad r_{A_2B_4} = R.$$

Acestea introduse în ecuația (XIX, 1—13) conduc la :

$$E_{el} = -\frac{2\mu_A\mu_B}{\varepsilon R^3}\cdot\frac{1}{1-\left(\frac{l}{R}\right)^2}. \qquad \text{(XIX, 1—14)}$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În figura XIX—3 este prezentată schematic diagrama acestui model. După cum se vede, în interiorul sferei de rază b se găsesc M sarcini punctiforme $e_1, e_2 \ldots e_k, e_l \ldots e_M$ ale căror coordonate $r_1 \ldots r_k$,

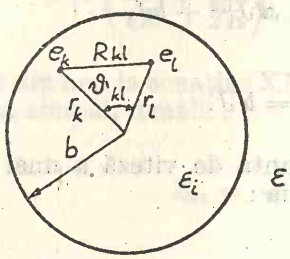


Fig. XIX—3. — Modelul sferic al lui Kirkwood.

$r_l \ldots r_M$ sînt distanțele lor de centrul sferei. Constanta dielectrică din interiorul sferei $\varepsilon_i < \varepsilon$ constanta dielectrică din exteriorul ei. Lucrul de încărcare W, al unui ion, luînd ca zero starea de neîncărcare, este dat de relația [1]:

$$W = \frac{1}{2\varepsilon_i} \sum_{k=1}^{M} \sum_{l=1}^{M} \frac{e_k e_l}{R_{kl}} + \frac{1}{2\,\varepsilon_i} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)\,Q_n(\varepsilon_i - \varepsilon)}{(n+1)\,\varepsilon + n\varepsilon_i}. \qquad \text{(XIX, 2—1)}$$

Funcțiile Q_n sînt corelate cu sarcinile de pe sferă și pozițiile acestora:

$$Q_n = \sum_{k=1}^{M} \sum_{l=1}^{M} e_k\, e_l\, r_k^n\, r_l^n\, P_n(\cos \vartheta_{kl}), \qquad \text{(XIX, 2—2)}$$

în care $P_n(\cos \vartheta_{kl})$ este polinomul lui Legendre de ordinul n:

$$P_x = \left(\frac{1}{2}\right)^n n! \left\{\frac{\mathrm{d}^n (x^2-1)^n}{\mathrm{d}x^n}\right\}. \qquad \text{(XIX, 2—3)}$$

Întrucît suma (XIX, 2—2) este rapid convergentă însumarea poate fi luată pînă la $n = 1$, astfel încît

$$P_0(x) = 0, \qquad \text{(XIX, 2—4)}$$

$$P_1(x) = x$$

. . . . .

Primul termen din expresia (XIX, 2—1) este energia liberă de solvent, neelectrostatică, a sistemului de sarcini punctiforme într-un mediu cu constantă dielectrică ε_i. Termenul al doilea este egal cu energia liberă electrostatică a sistemului moleculă-solvent.

[1] J. Kirkwood, F. Westheimer, *J.Chem.Phys.*, **6**, 506 (1938)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Kirkwood consideră că la trecerea de la o soluţie ideală cu o constantă dielectrică ε_0 la o soluţie reală caracterizată de ε, variaţia potenţialului chimic al particulei care este un ion complex, este determinată de variaţia energiei electrostatice a sistemului:

$$kT \ln \gamma = W - W_0, \qquad \text{(XIX, 2—5)}$$

în care W este lucrul de încărcare al ionului în soluţia de constantă dielectrică ε, iar W_0 lucrul de încărcare al aceluiaşi ion în mediul cu constanta dielectrică ε_0.

Din ecuaţiile (XIX, 2—1) şi (XIX, 2—5) rezultă pentru coeficientul de activitate:

$$\ln \gamma = \frac{1}{2\varepsilon_i kT} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)\, Q_n}{b^{2n+1}} \left[\frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{(n+1)\varepsilon + n\varepsilon_i} - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{(n+1)\varepsilon_0 + \varepsilon_i} \right]. \qquad \text{(XIX, 2—6)}$$

Această ecuaţie poate căpăta o formă diferită depinzînd de valoarea lui ε_i (1 sau 2). În lucrarea sa, Kirkwood presupune $\varepsilon_i = 1$ şi $\varepsilon_0 = 1$ cînd:

$$\ln \gamma = \frac{1}{2kT} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)Q_n}{b^{2n+1}} \frac{1-\varepsilon}{(n+1)\varepsilon + n}. \qquad \text{(XIX, 2—7)}$$

În această ecuaţie parametrii Q_n sînt egali cu următoarele expresii rezultate din ecuaţia (XIX, 2—2) şi bineînţeles ţinînd cont de geometria figurii XIX—3:

$$\begin{aligned} Q_0 &= z^2e^2, \\ Q_1 &= R^2z^2e^2 = \mu^2, \\ Q_2 &= 3\mu^3 \left(r^2 - \frac{R^2}{4} \right), \\ Q_3 &= 6\mu^2 \left(r^4 - \frac{5}{8} r^2R^2 + \frac{5}{48} R^4 \right), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \qquad \text{(XIX, 2—8)}$$

Dacă $Q_0 = 0$, atunci nu mai avem de a face cu un complex ionic ci cu un dipol cu distanţa R între sarcini şi $Q_1 = R^2z^2e^2$.

În expresia (XIX, 2—7) pentru $n = 1$ se obţine:

$$\ln \gamma = \frac{1}{2kT} \frac{2Q_1}{b^3} \cdot \frac{1-\varepsilon}{2\varepsilon + 1} = \frac{1}{kT} \frac{\mu^2}{b^3} \frac{(1-\varepsilon)}{(2\varepsilon+1)}. \qquad \text{(XIX, 2—9)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum $-kT \ln \gamma = \frac{\Delta G_{solv}}{N}$, rezultă variația energiei libere de solvatare a dipolului funcție de ε constanta dielectrică a mediului, de momentul de dipol μ al moleculei și raza b a dipolului:

$$\Delta G_{solv} = -\frac{N\mu^2}{b^3}\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \qquad \text{(XIX, 2—10)}$$

relație anticipată în capitolul XVII. Substituind relația (XIX, 2—10) în ecuația (XVII, 1—16), rezultă nemijlocit pentru constanta de viteză:

$$\ln k_i = k_0 - \frac{N}{RT}\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\frac{\mu_A^2}{b_A^3} + \frac{\mu_B^2}{b_B^3} - \frac{\mu_{*X}^2}{b_{*X}^3}, \qquad \text{(XIX, 2—11)}$$

de unde se vede că k_0 este constanta de viteză a reacției ce decurge într-un mediu cu constantă dielectrică egală cu unitatea. Această ecuație prevede o variație liniară a lui lg k cu $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, de pantă egală cu $\frac{N}{RT}\left[\frac{\mu_A^2}{b_A^3} + \frac{\mu_B^2}{b_B^3} - \frac{\mu_{*X}^2}{b_{*X}^3}\right]$. Din această expresie se vede că panta poate fi pozitivă sau negativă, după cum complexul activat este mai polar sau mai puțin polar decît dipolii reactanți. Dacă spre exemplu în reacție rezultă un complex activat mult mai polar ca reactanții constanta de viteză trebuie să se mărească cu creșterea constantei dielectrice a mediului ceea ce relația simplificată (XIX, 1—11) nu putea da seama.

Laidler și Landkroner[1]) arată că îndeplinirea condiției $r_k < b$, adică sarcinile discrete ale ionului complex se găsesc la o distanță suficient de mare de suprafața sa, este cea care asigură convergența rapidă a sumei din ecuația (XIX, 2—1).

Dacă revenim din nou la relația (XIX, 2—6) și considerăm acum pe $\varepsilon_i = 2$ (ε_0 fiind tot egal cu unitatea) se obține:

$$-RT\ln\gamma = \Delta G_{solv} = \frac{1}{4}\left[\frac{Q_0}{b}\left(\frac{2-\varepsilon}{\varepsilon} - 1\right) + \frac{2Q_i}{b^3}\left(\frac{2-\varepsilon}{2\varepsilon+2} - \frac{1}{4}\right)\right] \qquad \text{(XIX, 2—12)}$$

sau încă

$$\Delta G_{solv} = \frac{1}{2}\left[\frac{Q_0}{2b}\left(\frac{2-2\varepsilon}{\varepsilon}\right) + \frac{2Q_1}{4b^3}\left(\frac{2-\varepsilon}{\varepsilon+1} - \frac{1}{2}\right)\right] =$$

$$= \frac{1}{2}\left[\frac{Q_0}{b}\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right) + \frac{Q_i}{2b^3}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1}\right)\right]. \qquad \text{(XIX, 2—13)}$$

[1]) K. J. Laidler, P. A. Landkroner, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 200 (1956).

Ținînd cont de semnificațiile lui Q_0 și Q_1 și anume, pătratul sarcinii totale de pe sferă, respectiv pătratul momentului de dipol μ al moleculei (vezi XIX, 2—8) ecuația devine:

$$\Delta G_{solv} = \frac{z^2e^2}{2b}\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right) + \frac{3\mu^2}{8b^3}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1}\right), \qquad \text{(XIX, 2—14)}$$

în care primul termen este expresia lui Born pentru variația energiei libere la transferul ionului din vacuum în soluția (vezi XVI, 2—6) cu constanta dielectrică ε, iar al doilea termen se referă la efectul adițional adus de distribuția sarcinii în interiorul sferei. Dar:

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1} = \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right)\left(1 - \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{1}{\varepsilon^3} + \ldots\right) \qquad \text{(XIX, 2—15)}$$

și pentru lichidele cu constantă dielectrică mare se pot neglija termenii începînd de la $\frac{1}{\varepsilon^2}$ astfel că:

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1} \simeq \frac{2}{\varepsilon} - 1 = 2\left(\frac{1}{\varepsilon} - 0{,}5\right). \qquad \text{(XIX, 2—16)}$$

În aceste condiții expresia finală pentru ΔG_{solv} capătă forma:

$$\Delta G_{solv} = \frac{z^2e^2}{2b}\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right) + \frac{3\mu^2}{8b^3}\left(\frac{2}{\varepsilon} - 1\right). \qquad \text{(XIX, 2—17)}$$

Această relație ca și (XIX, 2—14) poate fi imediat folosită pentru a exprima constanta vitezei unei reacții de tipul:

$$A + B \rightleftarrows \overset{*}{X} \rightarrow Pr$$

în care A și B pot fi ioni sau molecule. Astfel:

$$\Delta G_{solv\,A} = \frac{z^2e^2}{2b_A}\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right) + \frac{3\mu_A^2}{8b_A^3}\left(\frac{2}{\varepsilon} - 1\right), \qquad \text{(XIX, X—18')}$$

$$\Delta G_{solv\,B} = \frac{z^2e^2}{2b_B}\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right) + \frac{3\mu_B^2}{8b_B^3}\left(\frac{2}{\varepsilon} - 1\right), \qquad \text{(XIX, 2—18'')}$$

$$\Delta G_{solv\,\overset{*}{X}} = \frac{z^2e^2}{2b_{\overset{*}{X}}}\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right) + \frac{3\mu_{\overset{*}{X}}^2}{8b_{\overset{*}{X}}^3}\left(\frac{2}{\varepsilon} - 1\right). \qquad \text{(XIX, 2—18''')}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În baza ecuației (XVII,1—13) se obține:

$$\Delta G_{solv} = \frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon}-1\right)\left[\frac{(z_A z_B)^2}{b_X^*} - \frac{z_A^2}{b_A} - \frac{z_B^2}{b_B}\right] + \\ + \frac{3}{8}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1}\right)\left[\frac{\mu_X^{*2}}{b_X^{*3}} - \frac{\mu_A^2}{b_A^3} - \frac{\mu_B^2}{b_B^3}\right] \qquad \text{(XIX, 2—19)}$$

care introdusă în ec. (XVII, 1—15) conduce la expresia constantei de viteză căutată:

$$\ln k_i = \ln k_0 + \frac{Ne^2}{2RT}\left\{\left(\frac{1}{\varepsilon}-1\right)\left[\frac{z_A^2}{b_A} + \frac{z_B^2}{b_B} - \frac{z_X^{*2}}{b_X^*}\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{8}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1}\right)\left[\frac{\mu_A^2}{b_A^3} + \frac{\mu_B^2}{b_B^3} - \frac{\mu_X^{*2}}{b_X^{*3}}\right]\right\}. \qquad \text{(XIX, 2—20)}$$

Primul termen se referă la constanta de viteză în fază gaz ($\varepsilon = 1$). Termenul al doilea este echivalent cu expresia (XVIII, 1—21′) care se referă la constanta de viteză a unei reacții între doi ioni în mediul de constantă dielectrică ε. Pentru asemenea reacții de obicei termenul al treilea nu are o valoare importantă, de aceea practic se neglijează și relația (XIX, 2—20) poate fi aplicată și la reacțiile interionice. Ea are calitatea că prin al treilea termen se poate aplica și reacțiilor între ioni care au momente de dipoli mari. Evident, cînd reacția are loc între doi dipoli deci $z_A e$ și $z_B e$ sînt zero, termenul al doilea se anulează. În aceste condiții ecuația se reduce la:

$$\ln k_i = \ln k_0 + \frac{3Ne^2}{8RT}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1}\right)\left[\frac{\mu_A^2}{b_A^3} + \frac{\mu_B^2}{b_B^3} - \frac{\mu_X^{*2}}{b_X^{*3}}\right], \qquad \text{(XIX, 2—21)}$$

care este de același tip cu ecuația (XIX, 2—11) așa cum rezultă ea din modelul lui Kirkwood nemodificat pentru expresia constantei de viteză a reacției dintre doi dipoli.

Este evident că pentru reacțiile între un ion și un dipol trebuie considerată întreaga ecuație (XIX, 2—20) în care ținînd cont de faptul că $z_B = 0$ și $z_X^* = z_A$, termenul al doilea se modifică în consecință:

$$\ln k_i = \ln k_0 + \frac{Ne^2}{2RT}\left\{z_A^2\left(\frac{1}{\varepsilon}-1\right)\left(\frac{1}{b_A} - \frac{1}{b_X^*}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{8}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1}\right)\left(\frac{\mu_A^2}{b_A^3} + \frac{\mu_B^2}{b_B^3} - \frac{\mu_X^{*2}}{b_X^{*3}}\right)\right\}. \qquad \text{(XIX, 2—22)}$$

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Considerațiile teoretice ale lui Laidler-Landkroner bazate pe condițiile amintite anterior (v. p. 408) conduc la o relație de același tip:

$$\ln k_i = \ln k_0 + \frac{e^2}{2kT}\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right)\sum \frac{z_i^2}{b_i} + \frac{3e^2}{8kT}\left(\frac{2}{\varepsilon} - 1\right)\sum \frac{G_i^2}{b_i^3}. \qquad \text{(XIX, 2—23)}$$

La formularea ei s-a folosit ecuația simplificată (XIX, 2—17). Cele două sume au expresiile:

$$\sum \frac{z_i^2}{b_i} = \frac{z_A^2}{b_A} + \frac{z_B^2}{b_B} - \frac{(z_A + z_B)^2}{b_X^*}, \text{ respectiv}$$

$$\sum \frac{G_i^2}{b_i^3} = \frac{G_A}{b_A^3} + \frac{G_B}{b_B^3} - \frac{G_X^*}{b_X^{*3}}, \qquad \text{(XIX, 2—23')}$$

în care G este un parametru ce depinde de distribuția de sarcină în ionul complex. Numeric este proporțional cu pătratul momentului de dipol al ionului iar dimensiunea lui $[G_i]$ este cm^2.

Hiromi[1]) pornind de la aceleași presupuneri ca și Kirkwood, consideră ca o condiție principală că valoarea constantei dielectrice a mediului este cu mult mai mare decît a sferei, deci $\varepsilon_i \ll \varepsilon, \varepsilon_0$. În aceste condiții nu mai este necesar să se ia $r_k < b$ (pentru convergența rapidă a seriei din (XIX, 2—2)), mai ales că din motive structurale $r_k \simeq b$. Considerațiile sale teoretice conduc la următoarea expresie a constantei de viteză:

$$\ln k_i = \ln k_0 + \frac{e^2}{2kT}\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right)\sum \frac{L_i}{b_i}, \qquad \text{(XIX, 2—24)}$$

în care

$$\sum \frac{L_i}{b_i} = \frac{L_A}{b_A} + \frac{L_B}{b_B} - \frac{L_X^*}{b_X^*}, \qquad \text{(XIX, 2—24')}$$

Mărimea L_i depinde de poziția centrului sferei; pentru o primă aproximație, centrul geometric poate fi considerat centrul ionului complex sau al moleculei, iar L este un parametru denumit „funcția configurației de sarcină" identică cu parametrul G din modelul lui Laidler-Landkroner, depinzînd de caracterul distribuției de sarcină. Din lucrarea lui Hiromi rezultă că această funcție se poate calcula dacă se cunoaște structura ionului complex sau a moleculei.

Revenind la forma explicită a energiei libere de solvatare care se referă la contribuția electrostatică, ea se poate formula mai general pen-

[1]) K. Hiromi, *Bull.Chem.Soc. Japan*, 33, 1960, p. 1251.

tru reacțiile dipol-dipol astfel:

$$\frac{N}{RT}\,\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\left(\frac{\mu_A^2}{b_A^3}+\frac{\mu_B^2}{b_B^3}-\frac{\mu_X^{*2}}{b_X^{*3}}\right),$$

$$\Delta\overset{*}{G}_{el}=\varphi\,\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1},\ \text{în care} \qquad \text{(XIX, 2—25)}$$

$$\varphi=\sum\frac{\mu_i^2}{b_i^3}\cdot$$

Cu ajutorul ei se obține partea electrostatică a entropiei de activare:

$$\Delta\overset{*}{S}_{el}=-\frac{\partial\Delta\overset{*}{G}_{el}}{\partial T}=\frac{\partial\varphi}{\partial T}\,\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}+\frac{\varphi\partial}{\partial T}\left(\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)\cdot \qquad \text{(XIX, 2—26)}$$

În cazul concret al diclorurilor acidului ftalic și tereftalic în amestecuri de apă-dioxan[1]) (deci valori diferite ale lui ε) se obține comportarea cerută de ecuația (XIX, 2—11) exemplificată în figura XIX—4 și sumarizată în tabloul XIX—1.

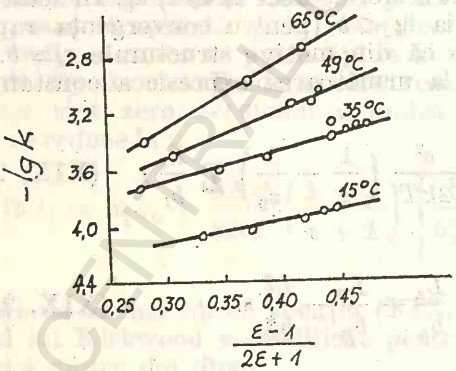


Fig. XIX — 4. — Dependența constantei de viteză a hidrolizei clorurii de tereftalil de polaritatea mediului în amestecuri de apă-dioxan.

Din valorile lui φ la diferite temperaturi se găsește următoarea dependență:

$$\varphi=\lambda-T\sigma, \qquad \text{(XIX, 2—27)}$$

care arată efectul mișcării termice asupra orientării dipolilor precum și razele efective $\left(\frac{3V}{4\pi N}\ \text{în care}\ V=V(T)\right)$ și momentul de dipol ale reac-

[1]) S. C. Entelis, R. P. Tiger, în „Reaction Kinetics in the Liquid Phase", traducere din rusă, New York, Toronto, 1976, p. 191.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tanților și complexului activat. Parametrul λ caracterizează partea energetică și σ partea entropică a energiei libere de activare. S-au calculat cu ajutorul ec. (XIX, 2—27) pentru clorura acidului ftalic: $\lambda = 14{,}9$

TABLOUL XIX—1

Valorile parametrului $\varphi = N\Sigma\mu^2/b^3$ (kcal/mol) *la diferite temperaturi*

Reactantul	t, °C	$-\lg k_0$	$-\frac{1}{2{,}303}\varphi$	$-\varphi$
Clorura de ftalil	10	4,05	0	0
	25	3,85	0,51	0,7
	35	3,75	0,91	1,3
	45	3,63	1,17	1,7
	55	3,63	1,72	2,6
Clorura de tereftalil	15	4,68	1,76	2,3
	35	4,33	2,19	3,1
	49	4,53	3,40	4,9
	65	4,74	4,75	7,3

kcal/mol și $\sigma = 52{,}2$ u.e., iar pentru clorura acidului tereftalic: $\lambda = 20{,}6$ kcal/mol și $\sigma = 79{,}2$ u.e.

Din relația (XIX, 2—26) rezultă în urma derivării:

$$\Delta\overset{*}{S}_{el} = \sigma\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \varphi\frac{3}{(2\varepsilon+1)^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} \text{ sau încă}$$

$$\Delta\overset{*}{S}_{el} = \sigma\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - (\lambda - T\sigma)\frac{3}{(2\varepsilon+1)^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}. \qquad \text{(XIX, 2—28)}$$

Deoarece însă în amestecurile de apă-dioxan $\partial\varepsilon/\partial T$ este aproximativ 0,05—0,1 grad^{-1} pentru $\varepsilon \geqslant 3$, primul termen este cu mult mai mare decît al doilea astfel că relația poate fi aproximată la:

$$\Delta\overset{*}{S}_{el} \simeq \sigma\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}. \qquad \text{(XIX, 2—28')}$$

Entropia totală de activare va fi în acest caz:

$$\Delta\overset{*}{S} = \Delta\overset{*}{S}_0 + \Delta\overset{*}{S}_{el} = \Delta\overset{*}{S}_0 + \sigma\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}, \qquad \text{(XIX, 2—29)}$$

ecuație reprezentată grafic în figura XIX—5 pentru clorurile celor doi acizi.

BCU IAȘI / CONTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se vede că relația (XIX, 2—29) este satisfăcător verificată de experiență în cazul acestor reacții. Din ordonata la origine se evaluează $\Delta\overset{*}{S}_0$ iar din panta dreptei parametrul σ. S-au găsit astfel pentru clorura de

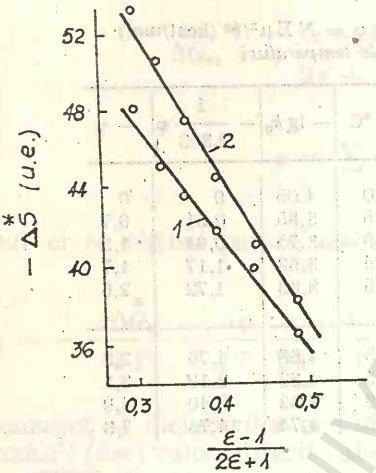


Fig. XIX—5. — Dependența entropiei de activare de constanta dielectrică pentru hidroliza: *1*) clorurii de ftalil; *2*) clorurii de tereftalil.

ftalil: $\Delta\overset{*}{S}_0 = 57{,}0$ u.e. și $\sigma = 51{,}0$ u.e., iar pentru clorura de tereftalil $\Delta\overset{*}{S}_0 = -77{,}0$ u.e. și $\sigma = 81{,}0$ u.e. Aceste rezultate sînt practic similare cu cele obținute cu ajutorul relației (XIX, 2—27).

Pentru partea electrostatică a entalpiei de activare ΔH_{el} vom avea:

$$\Delta\overset{*}{H}_{el} = T\Delta\overset{*}{S}_{el} + \Delta\overset{*}{G}_{el},$$

în care substituind ecuația (XIX, 2—28) și (XIX, 2—25) combinată cu (XIX, 2—27) se obține:

$$\Delta\overset{*}{H}_{el} = T\left(\sigma\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - (\lambda - T\sigma)\frac{3}{(2\varepsilon+1)^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right) + (\lambda - T\sigma)\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$$

sau încă

$$\Delta\overset{*}{H}_{el} = \lambda\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - (\lambda - T\sigma)\frac{3T}{(2\varepsilon+1)}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}. \quad \text{(XIX, 2—30)}$$

Și în această ecuație termenul al doilea reprezintă mai puțin decît a zecea parte din primul, pentru cazul $\varepsilon \geqslant 3$ astfel că ecuația se poate aproxima prin relația:

$$\Delta\overset{*}{H}_{el} = \lambda\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}. \quad \text{(XIX, 2—31)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Entalpia totală de activare va fi:

$$\Delta\overset{*}{H} = \Delta\overset{*}{H}_0 + \Delta\overset{*}{H}_{el}, \qquad \text{(XIX, 2—32)}$$

adică

$$\Delta\overset{*}{H} = \Delta\overset{*}{H}_0 + \lambda\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \qquad \text{(XIX, 2—33)}$$

deci tot o relație liniară ca și la $\Delta\overset{*}{S}$. În consecință ținînd cont de relația dintre ΔH și E, energia izodielectrică de activare va fi de aceeași formă:

$$E = E_0 + \lambda\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}. \qquad \text{(XIX, 2—34)}$$

Această ecuație reprezentată grafic cu datele reacțiilor de hidroliză mai sus menționate este redată în figura XIX—6. Din ordonata la origine rezultă $E_0 = 4{,}1$ kcal/mol și din pantă $\lambda = 16{,}5$ kcal/mol pentru clorura de ftalil iar pentru clorura de tereftalil $E_0 = 1{,}8$ kcal/mol și $\lambda = 20{,}0$ kcal/mol. Este de menționat și de data aceasta concordanța bună între valorile lui λ obținute în acest mod și cele calculate cu ecuația (XIX, 2—27).

Din relația (XIX, 2—29) și (XIX, 2—33) rezultă că energia și entropia de activare depind în același mod de polaritatea mediului, de aceea ar trebui să se obțină o corelație liniară între E și lg A.

Trebuie însă menționat că întrucît relațiile mai sus deduse sînt aplicabile numai pentru amestecurile de solvenți pe domeniul $\varepsilon \geqslant 3$ nu

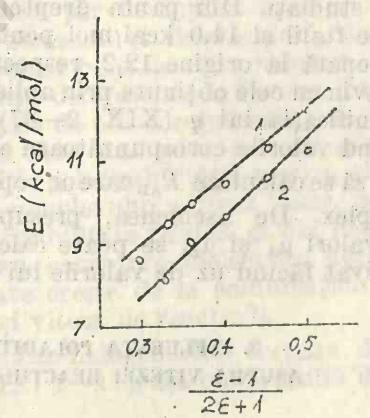


Fig. XIX—6. — Dependența energiei de activare de constanta dielectrică pentru hidroliza: 1) clorurii de ftalil; 2) clorurii de tereftalil.

se poate atribui un sens fizic mărimilor $\Delta\overset{*}{S}_0$, $\Delta\overset{*}{H}_0$ și E_0 spre deosebire de k_0 și de $\Delta\overset{*}{G}_0$ (care se referă la contribuția neelectrostatică). De aceea, nu este de așteptat ca aceste valori găsite prin extrapolare la $\varepsilon \to 1$ sau

$(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1) \to 0$ așa cum s-a procedat mai sus, să coincidă cu energia de activare E_0, entropia de activare $\Delta\overset{*}{S}_0$ și factorul de frecvență A, obținute direct din dependența constantei de viteză k_0 (din ecuația (XIX, 1—11)) cu temperatura.

Să ne referim acum la formularea generală a energiei de activare sub forma unei mărimi aditive:

$$E = \underset{\varepsilon\to\infty}{E_0} + E_{coul}, \qquad \text{(XIX, 2—35)}$$

în care E_0 este energia de activare a mediului cu o constantă dielectrică infinită, determinată numai de interacția de schimb, în timp ce E_{coul} se referă la energia de interacție coulombiană a particulelor din soluția cu constantă dielectrică ε adică $-q/\varepsilon$. Deci:

$$E = \underset{\varepsilon\to\infty}{E_0} - q/\varepsilon, \qquad \text{(XIX, 2—36)}$$

în care înlocuind mărimea $q = 28{,}8\,\frac{\mu_A\mu_B}{R^3_{AB}}$ se obține:

$$E = E_0 - 28{,}8\,\frac{\mu_A\mu_B}{\varepsilon R^3_{AB}}, \qquad \text{(XIX, 2—37)}$$

care este aplicabilă numai pentru distanțe mari între dipoli. Cînd R_{AB} devine comparabil cu dimensiunea dipolului aplicarea acestei relații poate duce la erori de pînă la 30% în energia de interacție. În baza relației (XIX, 2—36) se obține o dependență liniară a lui E de $1/\varepsilon$ pentru clorurile celor doi acizi studiați. Din panta dreptei rezultă $q = 10{,}0$ kcal/mol pentru clorura de ftalil și 14,0 kcal/mol pentru clorura de tereftalil, iar pentru E ca ordonată la origine 12,2, respectiv 11,9 kcal/mol; aceste rezultate nu contravin cu cele obținute prin aplicarea ecuației (XIX, 2—34). Cunoscînd semnificația lui q (XIX, 2—37) rezultă posibilitatea imediată ca introducînd valorile corespunzătoare ale lui $\mu_A = \mu_{H_2O}$ și $\mu_B = \mu_{ClFt}$, respectiv μ_{ClTFt}, să se calculeze R_{AB} care ar reprezenta dimensiunea „părții active" din complex. De asemenea, presupunînd $r^*_X = (r^3_A + r^3_B)^{1/3}$ și folosind aceleași valori μ_A și μ_B, se poate calcula momentul de dipol al complexului activat făcînd uz de valorile lui φ din tabloul XIX—1.

3. INFLUENȚA POLARITĂȚII SOLVENTULUI ASUPRA VITEZEI REACȚIILOR CE IMPLICĂ DIPOLI

Diferența mare între energia liberă de solvatare a moleculelor neutre nepolare, a moleculelor polare și a ionilor lasă să se înțeleagă că influența solventului asupra vitezei de reacție poate proveni din deosebirea între polaritatea reactanților și a stării de tranziție implicați în mecanismul reacției respective. Așa cum s-a arătat în capitolele anterioare, solvatarea unei particule dizolvate crește cu numărul de sarcini și scade cu creșterea

delocalizării sarcinii. Aceasta înseamnă conform regulii lui Hughes și Ingold[1]) că reacțiile în care se trece printr-un complex activat în care apar sarcini sau se concentrează sarcini, vor fi favorizate de creșterea puterii de solvatare a mediului, în timp ce reacțiile pentru care în complexul activat dispar sau se delocalizează sarcinile, vor fi încetinite. Puterea de solvatare a unui solvent depinde, așa cum s-a văzut în capitolul XVI, de diverși factori printre care rol important joacă momentul de dipol, polarizabilitatea, mărimea moleculei ca și posibilitatea ei de a forma legături de hidrogen și complecși donor-acceptor. De aceea, este practic imposibil de a putea caracteriza acțiunea de solvatare a solventului numai prin una singură din aceste constante. Modelele electrostatice simple adoptate pentru solvatare au scos în evidență faptul că influența constantei dielectrice a mediului (care reprezintă o măsură a polarității lui, deși nu întotdeauna aceste două mărimi merg în paralel) se detașează ca un factor important față de ceilalți.

Dintre reacțiile cele mai studiate în care participă reactanți polari sînt reacțiile Menshutkin[2]). Ele se caracterizează prin formarea unui complex activat mult mai polar decît reactanții. Astfel:

$$R_3N + R'X \rightleftarrows [\overset{\delta+}{R_3N}\ldots R'\ldots \overset{\delta-}{X}]^* \rightarrow R_3R'N^{\oplus} + X^{\ominus} \quad \text{(XIX, 3—1)}$$

Viteza reacției este puternic afectată de natura solventului, constanta de viteză verificînd ecuația (XIX, 2—11) așa cum se vede în figura XIX—7 pentru care s-au folosit datele din tabloul XIX—2.

Cînd o reacție chimică ce are loc între dipoli verifică această ecuație este o dovadă că efectul mediului asupra vitezei de reacție este determinat în principal de forțele electrostatice.

Din figura XIX—7 se vede că unii dintre solvenții folosiți se abat de la liniaritate. Astfel de discrepanțe par de înțeles dacă se compară acțiunea perechilor de solvenți, ca benzenul și ciclohexanul, dietileterul și difenil eterul sau etanolul și alcoolul benzilic. Din valoarea constantelor de viteză se constată că solvenții derivați de la benzen favorizează reacția mai puternic decît combinațiile de alil corespunzătoare, deși constantele lor dielectrice sînt la fel sau chiar mai mici. Această comportare arată că solvenții aromatici, datorită polarizabilității mari a sistemelor de electroni π din ciclul benzenic al complexului activat polar, pot stabiliza mai bine. Același efect de polarizabilitate rezultă și din datele celor patru halogenuri de benzen care au constante dielectrice aproximativ apropiate dar a căror polarizabilitate crește de la combinațiile de F la cele de I, mers pe care îl urmează și viteza de reacție[3]).

La alte reacții[4]) cum este solvoliza halogenurilor terțiare de alchil[5]) se constată abateri de la ecuația (XIX, 2—11), așa cum rezultă din datele tabloului XIX—3.

---

[1]) E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J.Chem.Soc. (London)*, 244 (1935).
[2]) N. Menshutkin, *Z. physik.chem.*, **6**, 111 (1890).
[3]) J. D. Reinheimer, J. D. Harley, N. W. Meyers, *J.org. Chemistry*, **28**, 1575 (1963).
[4]) E. F. Caldin, J. Peacock, *Trans.Faraday Soc.*, **51**, 1217 (1955).
[5]) S. Winstein, A. H. Fainberg. *J.Amer.Chem.Soc.*, **79**, 5937 (1957).

TABLOUL XIX—2

Influența mediului de reacție asupra vitezei și a parametrilor de activare

Nr.	Solventul	ε 25°	$k_{100} \cdot 10^5$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$	ΔH^* kcal/mol	ΔS^* cal/mol·grad	Referințe
1	Hexan	1,9	0,5	15,3	—42	[1]
2	Ciclohexan	2,1	1,0	16,4	—	"
3	Dietil eter	4,2	5,1	—	—	[2]
4	Toluen	2,4	25,3	12,3	—43	[1]
5	Benzen	2,2	40,8	12,0	—42	[3]
6	Dioxan	2,2	89,2	11,9	—40	"
7	Fluorbenzen	5,4	91,0	11,0	—44	[2]
8	Difenil eter	3,5	116,0	11,0	—44	"
9	Clorbenzen	5,6	138,0	11,2	—43	"
10	Brombenzen	5,4	160,0	11,8	—40	"
11	Alcool etilic	26,0	240,0	—	—	[1]
12	Iodbenzen	4,6	255,0	11,2	—41	[2]
13	Metanol	34	340,0	18,8	—	[1,4]
14	Acetonă	21	422,0	11,5	—39	[3]
15	Alcool benzilic	13	840,0	—	—	[2]
16	Benzonitril	25	1 120,0	11,2	—38	[1]
17	Nitrobenzen	35	1 380,0	10,9	—39	"
18	Dimetilsulfoxid	49	12 000	13,6	—26	[5]

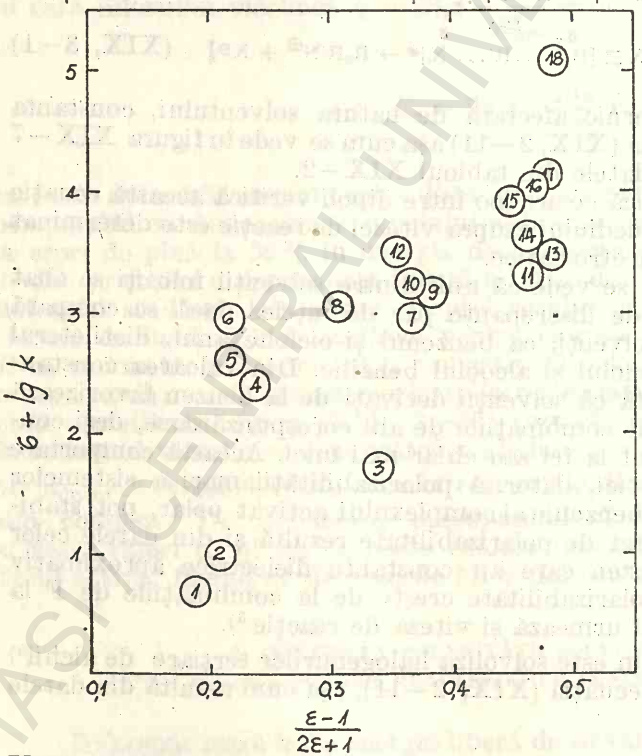


Fig. XIX—7. — Influența constantei dielectrice asupra vitezei reacției: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5I$.

[1] H. G. Grimm, H. Ruf, H. Wolff, *Z.physik.Chem.*, **B 13**, 301 (1931).
[2] N. Menschutkin, *Z.physik.Chem.*, **6**, 41 (1890).
[3] E. Tommila, P. Kauranen, *Acta Chem.Scand.*, **8**, 1152 (1954).
[4] H. Hartmann, H. D. Brauer, G. Rinck, *Z. physik. Chem (Frankfurt/M)N.F.*, **61**. 47 (1968).
[5] E. Tommila, L. Hämäläinen, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1985 (1963).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL XIX—3

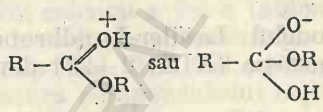
Influența solventului la solvoliza clorurii de t-butil [1])

Solventul	$\varepsilon_{25°C}$	$k \cdot 10^5$ 50°C s^{-1}	$\Delta G^{\neq}$ 25°C kcal/mol	$\Delta H^{\neq}$ 25°C kcal/mol	$\Delta S^{\neq}$ 25°C cal/mol·grad
Etanol	24	0,272	27,08	26,13	−3,2
Acid acetic	6	0,669	26,55	25,80	−2,5
Metanol	33	2,10	25,80	24,88	−3,1
Formamidă	109	74,6	23,49	22,36	−3,8
Acid formic	58	3,73(0°C)	21,5	21,0	−1,7
Apă	78	72,7(0°C)	19,58	23,22	+12,2

Deși uneori cînd se lucrează în diverse amestecuri binare de solvenți în proporții variabile[2,3]) se obține o relație liniară între lg k și $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, în cazul clorurii de terț-butil chiar și în aceste condiții abaterile sînt sensibile (vezi capitolul XXII).

Pentru reacțiile ion-dipol cel mai bine se aplică modelul electrostatic care ține seama de distribuția de sarcină în varianta Laidler — Landkroner sau Hiromi. Singurele reacții studiate în această accepție sînt cele de hidroliză acidă sau alcalină a esterilor și amidelor. Fără a intra în mecanismul intim al reacției, literatura admite două căi posibile de reacție:

1) hidroliza, ca o reacție complexă cu multe etape dintre care prima limitativă, o adiție rapidă de echilibru a ionului H_3O^+ sau OH^-, cu formarea ionului corespunzător cu o moleculă de apă:



În concordanță cu acest mecanism, constanta de viteză a preechilibrului rapid nu intră în constanta de viteză măsurată experimental pentru care se caută dependența de constanta dielectrică ε;

2) hidroliza, ca o reacție într-o singură etapă, care are loc cu formarea unui complex activat ciclic ce include reactantul, ionul H_3O^+ sau OH^- și o moleculă de H_2O, complex ce se descompune cu apariția produșilor de reacție. În accepția acestui mecanism reacția este trimoleculară, mecanism pe care Laidler-Landkroner și Hiromi îl considera corect. În cadrul acestui mecanism putem vorbi de efectul mediului (apa) asupra formării perechii de difuzie ester — H_3O^+ (sau OH^-) în cușca moleculelor de apă de care fiecare din cei doi reactanți sînt legați prin legături de hidrogen; această pereche este apoi convertită în produși, via un complex activat. În această situație molecula de H_2O nu intră în ecuațiile (XIX, 2—23′) și (XIX, 2—24′). În tabloul XIX—4 sînt prezentate datele experimentale și calculate ale hidrolizei esterilor și amidelor.

[1]) S. Winstein, A.H. Fainberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5937 (1957).
[2]) G. Muchin, R. Ginsburg, Ch. Moissejewa, *J.Chim. de l'Ukraine*, **2**, 136 (1926).
[3]) E. Tommila, *Acta Chim.Scand.*, **13**, 622 (1959).

TABLOUL XIX–4

Hidroliza esterilor și amidelor în conformitate cu modelul electrostatic Laidler-Landkroner [1]) și Hiromi [2])

Solventul	$t°$, C	Molecula B	$G_E \cdot 10^{16}$ cm²	Ionul A	b_a, Å	$\frac{\partial \lg k}{\partial \frac{1}{\varepsilon}}$	$G^*_x \cdot 10^{16}$ cm²	b^*_x, Å		
								Laidler – Landkroner	Hiromi I	Hiromi II
apă-dioxan	35	acetat de etil	0,14	H_3O^+	1,7	–11	29,5	4,4	5,4	3
apă-acetonă	35	,,	0,14	H_3O^+	1,7	–34	29,5	4,1	5,1	0
apă-dioxan	25	,,	0,14	OH^-	1,4	–24	1,3	1,9	4,5	6
apă-acetonă	25	,,	0,14	OH^-	1,4	–32	1,3	1,8	4,4	5
apă-etanol	25	,,	0,14	OH^-	1,4	–96	1,3	1,5	4,4	3
apă-metanol	25	,,	0,14	OH^-	1,4	–155	1,3	1,3	4,3	2
apă-metanol	80	acetanilidă	–	H_3O^+	1,7	– 5,4	14,7	3,9	4,4	8
,, ,,	30	formanilidă	–	H_3O^+	1,7	–13,8	14,7	3,7	4,3	7
,, ,,	80	acetamidă	–	H_3O^+	1,7	–42,1	14,7	3,2	4,1	4
,, ,,	80	,,	–	OH^-	1,4	–71,3	1,3	1,6	4,4	3

I – Structura complexului activat cu centrul pe atomul de carbon din gruparea carboxil;

II – structura complexului activat cu centrul în punctul P (vezi fig. XIX–8).

În concordanță cu modelul Laidler-Landkroner, $z_A = \pm 1$, $z_B = 0$, $G_A = 0$ și $G_B \ll G^*_x$, ecuația (XIX, 2–23) devine:

$$\ln k_i = \ln k_0 + \frac{e^2}{2kT}\left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right)\left(\frac{1}{b_A} - \frac{1}{b^*_x}\right) + \frac{3e^2}{8kT}\left(\frac{2}{\varepsilon} - 1\right)\left(-\frac{G^*_x}{b^{*3}_x}\right). \qquad \text{(XIX, 3–2)}$$

Panta dreptei $\lg k$ funcție de $1/\varepsilon$ este de forma:

$$\frac{\partial \lg k}{\partial\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} = \frac{e^2}{2 \times 2{,}303\, kT}\left(\frac{1}{b_A} - \frac{1}{b^*_x} - \frac{3}{2}\frac{G^*_x}{b^{*3}_x}\right). \qquad \text{(XIX, 3–3)}$$

[1]) K. J. Laidler, P. A. Landkroner, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 200 (1956).

[2]) K. Hiromi, *Bull.Chem.Soc. Japan*, **33**, 1251 (1960).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din tabloul XIX—4 se vede că într-adevăr $G_B \ll G_X^* \cdot \overset{*}{X}$ este complexul activat format din cele trei specii, ion — moleculă reactant — moleculă H_2O, de tipul:

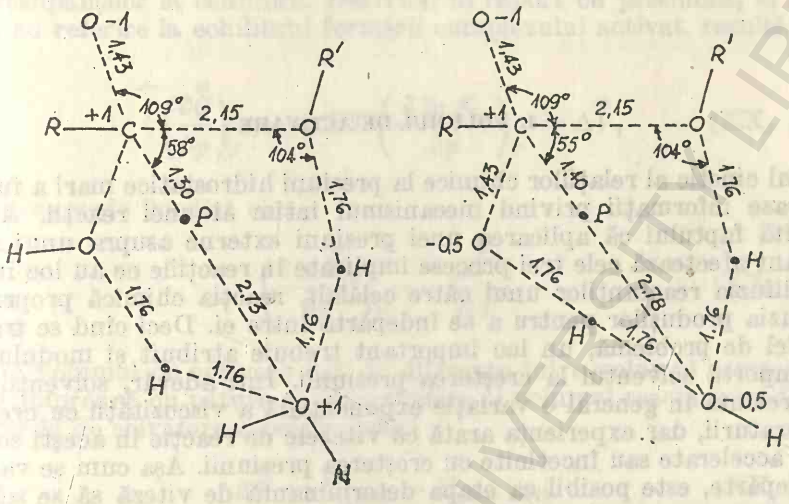


Fig. XIX—8. — Structura complexului activat în reacția de cataliză acidă și bazică a hidrolizei esterilor.

În baza unei astfel de structuri s-a calculat Q_X^* (din ecuația (XIX, 2—2)) și de aici $G_X^* = Q_X^*/e^2$ din coloana a 8-a a tabloului XIX—4. Din ecuația (XIX, 3—3) s-a calculat b_X^* care bineînțeles variază odată cu panta dreptei obținută experimental. Dealtfel, se observă din același tablou că panta depinde de natura componentului organic din amestecul de solvenți, ceea ce denotă o solvatare specifică a reactanților. În orice caz, un astfel de complex activat ciclic de mare polaritate conduce la polarizarea de orientare a moleculei de apă lîngă el, ceea ce aduce o descreștere a entropiei de activare și deci a factorului de frecvență în concordanță cu valorile mici ale acestuia, găsite experimental.

Hiromi calculează de asemenea pe b_X^* dar din ecuația (XIX, 2—24) combinată cu (XIX, 2—24') presupunînd că H_3O^+ și OH^- au o sarcină localizată în centru astfel că $L_A = 1$ și $L_B = 0$. De aici rezultă pentru pantă:

$$\frac{\partial \lg k}{\partial\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)} = \frac{e^2}{2 \times 2{,}303\, kT}\left(\frac{1}{b_B} - \frac{L_X^*}{b_X^*}\right). \qquad \text{(XIX, 3—4)}$$

Cu valorile pantei obținute experimental s-au selectat valorile lui b_X^* pentru L_X^* calculat din structurile prezentate în figura XIX—8.

Capitolul XX

EFECTUL PRESIUNII EXTERNE ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

1. VOLUMUL DE ACTIVARE

Studiul cinetic al relațiilor chimice la presiuni hidrostatice mari a furnizat prețioase informații privind mecanismul intim al unei reacții. Aceasta datorită faptului că aplicarea unei presiuni externe asupra unui sistem reactant afectează cele trei procese implicate în reacțiile ce au loc în soluție: difuzia reactanților unul către celălalt, reacția chimică propriu-zisă și difuzia produșilor pentru a se îndepărta între ei. Deci cînd se tratează o astfel de problemă, un loc important trebuie atribuit și modului cum se comportă solventul la creșterea presiunii. Într-adevăr, solvenții organici prezintă în general o variație exponențială a viscozității cu creșterea temperaturii, dar experiența arată că vitezele de reacție în acești solvenți pot fi accelerate sau încetinite cu creșterea presiunii. Așa cum se va arăta mai departe, este posibil ca etapa determinantă de viteză să se schimbe cu creșterea presiunii, astfel că o reacție care în mod normal este lentă să devină la presiuni mari rapidă, controlată de difuzie, sau viceversa.

Pentru a înțelege modul în care presiunea poate influența etapa chimică, ne vom referi la expresia constantei de viteză așa cum o formulează teoria stării de tranziție. Deci, pentru soluții diluate ($c < 0{,}1$ M), considerînd un coeficient de transmisie egal cu unitatea, ecuația logaritmată a constantei de viteză este:

$$\ln k_l = \ln \frac{kT}{h} + \ln \overset{*}{K}, \qquad \text{(XX, 1—1)}$$

în care $\overset{*}{K} = \dfrac{a_{\overset{*}{X}}}{a_A a_B} = \dfrac{c_{\overset{*}{X}}}{c_A c_B} \dfrac{\gamma_{\overset{*}{X}}}{\gamma_A \gamma_B}$

este constanta termodinamică a echilibrului:

$$A + B \rightleftharpoons \overset{*}{X}$$

Derivînd în raport cu presiunea p, la temperatură constantă, ecuația (XX, 1—1) devine:

$$\left(\frac{\partial \ln k_l}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \overset{*}{K}}{\partial p}\right)_T. \qquad \text{(XX, 1—2)}$$

Pentru soluții diluate $\overset{*}{K} = \overset{*}{K}_c$ așa că:

$$\left(\frac{\partial \ln k_l}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \overset{*}{K}_c}{\partial p}\right)_T. \qquad \text{(XX, 1—3)}$$

BCUJAS / CENTRAL LIBRARY

Din termodinamică se ştie însă că:

$$\Delta G = - RT \ln K_x, \qquad \text{(XX, 1—4)}$$

în care K_x este constanta de echilibru exprimată funcţie de fracţiile molare cle participanţilor la echilibru. Derivînd în raport cu presiunea, la $T =$ aonst., cu referire la echilibrul formării complexului activat, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \overset{*}{G}}{\partial p}\right)_T = - RT \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = \overset{*}{\Delta V}, \qquad \text{(XX, 1—5)}$$

de unde se vede imediat că:

$$\left(\frac{\partial \ln \overset{*}{K}_x}{\partial p}\right)_T = - \frac{\overset{*}{\Delta V}}{RT}. \qquad \text{(XX, 1—6)}$$

$\overset{*}{\Delta V}$ este volumul de activare dat de diferenţa între volumul complexului activat împreună cu pătura sa de solvatare şi volumul reactanţilor fiecare cu păturile de solvatare asociate, adică:

$$\overset{*}{\Delta V} = V_{\overset{*}{\text{X}}\text{solv}} - V_{\text{reac: solv:}} \qquad \text{(XX, 1—7)}$$

Dar

$$\overset{*}{K}_x = \overset{*}{K}_c \left(\frac{RT}{P}\right)^{\overset{*}{\Delta\nu}} = \overset{*}{K}_c \, V^{\overset{*}{\Delta\nu}}. \qquad \text{(XX, 1—8)}$$

Prin logaritmare şi derivare în raport cu presiunea, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \ln \overset{*}{K}_x}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \overset{*}{K}_c}{\partial p}\right)_T + \overset{*}{\Delta\nu} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial p}\right)_T, \qquad \text{(XX, 1—9)}$$

în care $\overset{*}{\Delta\nu}$ reprezintă variaţia numărului de moli în timpul procesului de formare a complexului activat.

Relaţia (XX, 1—9) se mai poate scrie:

$$\left(\frac{\partial \ln \overset{*}{K}_x}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \overset{*}{K}_c}{\partial p}\right)_T + \frac{\overset{*}{\Delta\nu}}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \qquad \text{(XX, 1—10)}$$

în care $- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \beta_T$ este coeficientul de compresibilitate izotermă al solventului. Substituind pe (XX, 1—10) în (XX, 1—6) se obţine:

$$- \frac{\overset{*}{\Delta V}}{RT} = \left(\frac{\partial \ln \overset{*}{K}_c}{\partial p}\right)_T - \overset{*}{\Delta\nu} \, \beta_T, \qquad \text{(XX, 1—11)}$$

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

de unde rezultă imediat:

$$\left(\frac{\partial \ln \overset{*}{K}_c}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta \overset{*}{V}}{RT} + \Delta \overset{*}{\nu}\beta_T. \qquad \text{(XX, 1—12)}$$

Substituind această expresie în (XX, 1—3) rezultă:

$$\left(\frac{\partial \ln k_l}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta \overset{*}{V}}{RT} + \Delta \overset{*}{\nu}\beta_T = -\frac{\Delta \overset{*}{V} + \Delta \overset{*}{\nu}\beta_T RT}{RT}, \qquad \text{(XX, 1—13)}$$

expresie obținută de Evans și Polanyi[1-4]) care stabilesc dependența constantei de viteză a reacției ce decurge în soluții, funcție de presiunea externă aplicată. Cum de obicei produsul $RT\,\beta_T$ este mic ($\approx 1-4$ cm^3/mol) ecuația (XX, 1—13) capătă forma uzual folosită:

$$\left(\frac{\partial \ln k_l}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta \overset{*}{V}}{RT}. \qquad \text{(XX, 1—14)}$$

În baza acestei relații, prin determinarea constantei de viteză k_l la diverse presiuni externe, se poate calcula $\Delta \overset{*}{V}$ din tangenta la curba $\ln k_l = f(p)$, în punctul ce corespunde unei anumite presiuni (de obicei $p = 1$ atm). Cînd această reprezentare este liniară, ecuația poate fi integrată și se obține:

$$\ln k_p = \ln k_0 - \frac{\Delta \overset{*}{V}}{RT} p, \qquad \text{(XX, 1—15)}$$

în care k_p este constanta de viteză a reacției în *fază lichidă* la presiunea p (s-a renunțat la indicele l), iar k_0 este constanta de viteză în absența vreunei presiuni externe aplicate, deci pentru presiunea atmosferică. În figura XX—1 redăm reprezentarea grafică a ecuației (XX, 1—15) pentru o serie de reacții studiate[5,6]) din care se vede că volumul de activare se menține constant pînă la cîteva mii de atmosfere. De asemenea, din același grafic mai rezultă că panta dreptei poate fi pozitivă sau negativă funcție de semnul lui $\Delta \overset{*}{V}$. Aceasta înseamnă că la creșterea presiunii unele reacții pot fi favorizate, în timp ce altele sînt încetinite, după cum volumul total al complexului activat este mai mic decît al reactanților sau invers.

[1,2,3]) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935); **32**, 1333 (1936); **33**, 449 (1937);
[4]) M. G. Evans, **34**, 43 (1938).
[5]) Q. H. Gibson, C. E. Fawcett, M. W. Perrin, *Proc.Roy.Soc.*, A **150**, 223 (1935).
[6]) E. G. Williams, M. W. Perrin, Q. H. Gibson, ibid., **154**, 684 (1936).

BCU CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Ţinînd cont de semnificaţia fizică a volumului de activare $\Delta^{*}V$, Evans şi Polany consideră că este mai util a exprima această mărime ca aportul a doi termeni:

$$\Delta^{*}V = \Delta^{*}V_{str} + \Delta^{*}V_{solvent} \qquad \text{(XX, 1—16)}$$

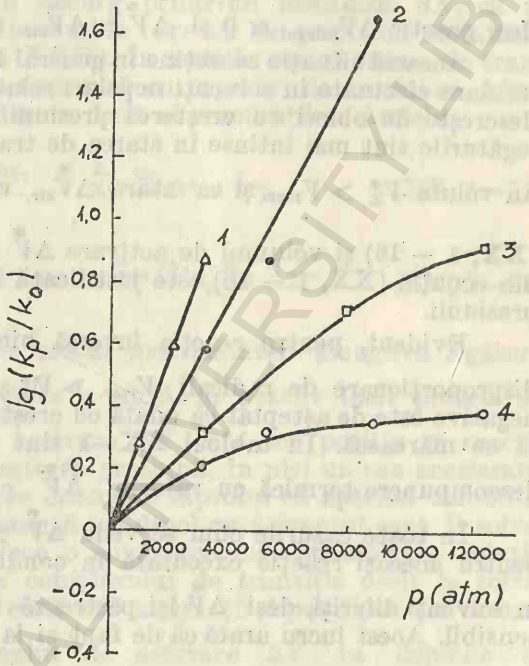


Fig. XX — 1. — Influenţa presiunii asupra vitezei de reacţie.

1) $(CH_3CO)_2O + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$
în C_2H_5OH la 20°C

2) $(CH_3CO)_2O + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$
în $C_6H_5CH_3$ la 40°C.

3) $CH_2ClCOONa + NaOH \rightarrow CH_2OHCOONa + HCl$
în H_2O la 40°C.

4) $C_2H_5I + C_2H_5ONa \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaI$
în C_2H_5OH la 25°C.

5) $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)(CH_3)(C_3H_5)NBr \rightarrow$
$\rightarrow (C_6H_5)(C_6H_5CH_2)(CH_3)N + C_3H_5Br$
în $CHCl_3$ la 25°C.

în care $\Delta^{*}V_{str}$ reprezintă variaţia volumului moleculelor de reactanţi la trecerea lor în complexul activat iar $\Delta^{*}V_{solvent}$ este variaţia de volum a moleculelor de solvent implicate în solvatarea reactanţilor şi a complexului activat, adică variaţia gradului de solvatare în sistemul reactanţi iniţiali — complex activat. Aşadar,

$$\Delta^{*}V_{str} = V_{\overset{*}{x}} - V_{reac.} \text{ (se referă la speciile nesolvatate)}$$

$$\Delta^{*}V_{solvent} = V^{*}_{solvent} - V^{reac.}_{solvent} \qquad \text{(XX, 1—17)}$$

BCU IVO ANDREI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pare de înțeles că în cazul reacțiilor dintre molecule puternic dipolare sau ionice gradul de solvatare al acestora fiind apreciabil, termenul $\Delta\overset{*}{V}_{solvent}$ să predomine în aportul pentru $\Delta\overset{*}{V}$. Invers, la reacțiile între moleculele nepolare sau între molecule polare cu același grad de solvatare ca al complexului activat, componenta solvatării este neglijabilă, deci practic $\Delta\overset{*}{V}_{solvent} \simeq 0$ și $\Delta\overset{*}{V} \simeq \Delta\overset{*}{V}_{str}$.

Această situație se obține în general în reacțiile homolitice monomoleculare efectuate în solvenți nepolari relativ inerți. Viteza acestor reacții descrește de obicei cu creșterea presiunii. Aceasta datorită faptului că legăturile sînt mai întinse în starea de tranziție, ceea ce conferă acesteia un volum $V^{*}_{X} > V_{reac.}$ și ca atare $\Delta\overset{*}{V}_{str.}$ va fi pozitiv. În baza relației (XX, 1 — 16) și volumul de activare $\Delta\overset{*}{V} > 0$. Datorită semnului minus din ecuația (XX, 1 — 15) este justificată încetinirea reacției cu creșterea presiunii.

Evident, pentru reacția inversă bimoleculară de recombinare sau disproporționare de radicali $V_{reac.} > V^{*}_{X}$ și ca atare $\Delta\overset{*}{V}_{str}$ și $\Delta\overset{*}{V}$ fiind negative este de așteptat ca odată cu creșterea presiunii viteza de reacție să se mărească. În tabloul XX—1 sînt exemplificate cîteva reacții de descompunere termică cu valorile $\Delta\overset{*}{V}$ corespunzătoare.

În toate cazurile cum se vede $\Delta\overset{*}{V} > 0$. Trebuie însă remarcat că pentru aceeași reacție executată în condiții identice de presiune, dar în solvenți diferiți, deși $\Delta\overset{*}{V}$ își păstrează semnul, valoarea lui se schimbă sensibil. Acest lucru arată că de fapt și la aceste reacții pentru care am

TABLOUL XX—1

Valorile $\Delta\overset{*}{V}$ la cîteva reacții monomoleculare de descompunere termică

Reactantul	$t°$, C	Solvent	Presiunea aplicată, atm	$\Delta\overset{*}{V}$ cm³/mol	Referințe
I Pentafeniletan	70	Toluen	1—1 500	13,0	[1]
II Peroxidul de benzoil	80	Acetofenonă	1—1 500	4,8	[2]
	60	Tetraclorură de carbon	1—3 000	10,0	[3]
III Peroxidul de diterț-butil	120	Toluen	1—7 000	5,4	[4]
	„	Ciclohexan	„	6,7	[4]
	„	Benzen	„	12,6	[4]
	„	Tetraclorură de carbon	„	13,2	[4]

[1]) A. H. Ewald, *Discuss.Faraday Soc.*, 22, 138 (1956).
[2]) C. Walling, J. Pellon, *J.Amer.Chem.Soc.*, 79, 4786 (1957).
[3]) A. E. Nicholson, R. G. Norrish, *Discuss. Faraday Soc.*, 22, 97 (1956).
[4]) C. Walling, G. Metzger, *J.Amer.Chem.Soc.*, 71, 5365 (1959).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

aproximat $\overset{*}{\Delta V}_{solvent} \simeq 0$, contribuția termenului de solvatare la variația volumului de activare se face simțită cu natura solventului.

Există însă și reacții pseudomonomoleculare de solvoliză și cu atît mai mult cele bimoleculare, la care se constată o accelerare a reacțiilor cu creșterea presiunii externe aplicate. Astfel sînt reacțiile de solvoliză ale halogenurilor alchilice care decurg printr-un mecanism SN_1 ca și reacțiile bimoleculare de tip Menshutkin care au loc printr-un mecanism SN_2, în medii polare (vezi cap. XXII). În ambele cazuri starea de tranziție se caracterizează printr-o structură cu separări de sarcini și bineînțeles și printr-un volum mai mare decît al reactanților. Astfel:

$$R - X \rightleftharpoons [\overset{\delta+}{R} \ldots\ldots \overset{\delta-}{X}]^* \xrightarrow{SN_1} R^+ + X^- \qquad (XX, 1-17)$$

$$R_3'N + R - X \rightleftharpoons [R_3'\overset{\delta+}{N} \ldots . R \ldots . \overset{\delta-}{X}]^* \xrightarrow{SN_2} R_3'\overset{\oplus}{N}R + X^- \qquad (XX, 1-18)$$

În aceste condiții, așa cum s-a arătat mai înainte, alungirea legăturii C—X din complexul activat duce la un $\overset{*}{\Delta V}_{str}$ pozitiv încît pentru un $\overset{*}{\Delta V}_{solvent} = \text{const.}$, volumul de activare $\overset{*}{\Delta V}$ este tot pozitiv și reacția ar trebui să fie inhibată de creșterea presiunii, în nici un caz accelerată, așa cum se constată. Aceasta se datorește faptului că apărînd sarcini în complexul activat au loc interacții ion-dipol cu solventul care îl solvatează. Prin solvatare se produce o compresie mai puternică a soluției (electrostricție) în vecinătatea complexului de tranziție decît la solvatarea reactanților inițiali provenită din interacții dipol-dipol. Ca urmare $\overset{*}{\Delta V}_{solvent} < 0$. Semnul volumului de activare $\overset{*}{\Delta V}$ va depinde de valoarea absolută a lui $\overset{*}{\Delta V}_{str}$ și $\overset{*}{\Delta V}_{solvent}$. Aceasta înseamnă că în reacțiile de mai sus, $\overset{*}{\Delta V}_{str}$ fiind pozitiv iar $\overset{*}{\Delta V}_{solvent}$ negativ, acesta din urmă trebuie să fie în valoare absolută mai mare pentru ca volumul de activare $\overset{*}{\Delta V}$ (dat de suma acestora) să rămînă negativ și ca urmare constanta de viteză să se mărească cu creșterea presiunii.

Volumul de activare $\overset{*}{\Delta V}$ se dovedește a fi sensibil la natura solventului și în cazul acestor reacții. În general el devine mai puțin negativ cu creșterea polarității solventului ceea ce pare explicabil deoarece electrostricția moleculelor de solvent provocată de sarcinile din complexul activat este mai puternică în solvenții nepolari decît în cei polari. Aceasta datorită faptului că moleculele solventului polar sînt puternic orientate (caracterizate de o variație a entropiei foarte negativă). În tabloul XX—2 sînt exemplificate cîteva reacții din categoria discutată pentru care s-au determinat volumele de activare $\overset{*}{\Delta V}$.

Rezultă deci că pentru reacțiile bimoleculare ex.: reacțiile lui Menshutkin, jocul dintre valorile lui $\overset{*}{\Delta V}_{str}$ și $\overset{*}{\Delta V}_{solvent}$ stabilește semnul lui

TABLOUL XX—2

Valorile lui $\Delta \overset{*}{V}$ *la presiunea de o atmosferă*

Reacția	t, °C	Solventul	$\Delta \overset{*}{V}$ cm³ /mol	Referințe
Solvoliza C_4H_9Cl	25	etanol 80% — apă 20%	—17,0	[1]
	„	acetonă 50% — apă 50%	—16,5	[2]
	„	metanol	—31,0	„
Solvoliza CH_3Br	60	apă	—17,0	[3]
Solvoliza izo-C_3H_7Br	40	apă	—15,2	„
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5I$	25	metanol	—32,0	[4]
	„	nitrobenzen	—30,0	„
	„	benzen	—43,5	„
	„	dioxan	—40,5	[5]
	45	*p*-xilen	—49,3	„
	25	brombenzen	—35,8	„
$C_5H_5N + C_2H_5I$	40	acetonă	—30,0	[6]
	50	etanol	—28,0	[7]
	„	ciclohexan	—27,0	[8]
	„	nitrobenzen	—24,0	„
$C_5H_5N + CH_3I$	„	tetraclorură de carbon	—38,0	[9]
	„	benzen	—35,0	„
	„	acetonă	—33,0	„
	„	metanol	—27,0	„
	„	nitrobenzen	—21,0	„

$\Delta \overset{*}{V}$ dar, în general, componenta structurii substanțelor din volumul de activare este mai mică decît cealaltă.

Pentru calcularea lui $\Delta \overset{*}{V}_{str}$ s-au elaborat modele ca cel al lui Stearn și Eyring [10] pentru reacția R_3N și RI îmbunătățită de Hamann [11] și modelul lui Gornikberg[12], aplicat tot la reacțiile lui Menshutkin. Bunăoară, în acest din urmă caz, formarea complexului activat implică o descreștere de volum de circa 5 cm³/mol.

În ceea ce privește aportul termenului $\Delta \overset{*}{V}_{solvent}$, el poate fi examinat sub două aspecte. Un prim aspect ia în considerare interacția dintre reactant, respectiv complex activat, și mediu din punct de vedere electro-

[1] H. G. David, S. D. Hamann, *Trans.Faraday Soc.*, **50**, 1188 (1954).
[2] A. H. Ewald, D. J. Ortley, *Austral.J.Chem.*, **20**, 1335 (1967).
[3] B. T. Baliga, E. Whalley, *J. Phys.Chem.*, **73**, 654 (1969).
[4] Y. Kondo, H. Tojima, N. Tokura, *Bull.Chem.Soc.Japan*, **40**, 1408 (1967).
[5] Y. Kondo, M. Vchida, N. Tokura, *Bull.Chem.Soc.Japan*, **41**, 992 (1968).
[6] M. G. Gornikberg, V. M. Zhulin, *Austral.J.Chem.*, **11**, 285 (1958).
[7] M. G. Gornikberg, B. S. Eljanov, *Izvest. Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim. Nauk*, 413 (1960).
[8] M. G. Gornikberg, B. S. Eljanov, *Doklady Akad.Nauk SSSR*, **130**, 545 (1960).
[9] H. Hartmann, H. Kelm, G. Rinck, *Z. physik. Chem. Frankfurt /M(N.F)*, **44**, 335 (1965).
[10] A. E. Stearn, H. Eyring, *Chem.Rev.*, **29**, 503 (1941).
[11] S. D. Hamann, în „Physicochemical Effects of Preasure", London, 1957.
[12] M. G. Gornikberg, în „Chemical Equilibrium and Reaction Rates at High Pressures", traducere l. rusă, Moskow, 1960.

static. Celălalt este aspectul structural al solvatării unui compus. Primul aspect va fi considerat în paragraful următor.

Tratarea aspectului structural al solvatării și anume efectul solvatării asupra lui ΔV, are la bază ideea că în complexul activat moleculele de solvent din sfera lui de coordinație au o compresibilitate diferită de a moleculelor de solvent din afară adică din mediu.

Pentru reacția: $A + B \rightleftharpoons \overset{*}{X}$ la care ne referim, în lumina acestor considerații, volumul de activare $\Delta \overset{*}{V}$ se mai poate exprima sub forma:

$$\Delta \overset{*}{V} = V^*_X - (V_A + V_B) - n_S V_S, \qquad \text{(XX, 1—19)}$$

în care V^*_X, V_A, V_B și V_S sînt volumele molare ale complexului activat, reactanților A și B, respectiv a solventului S; n_S este numărul moleculelor de solvent care participă direct la solvatarea complexului activat. Cum n_S este independent de presiunea externă, urmează că:

$$\frac{\partial \Delta \overset{*}{V}}{\partial V_S} = \frac{\partial}{\partial p}[V^*_{X_{solv}} - (V_{A_{solv}} + V_{B_{solv}})] \frac{\partial p}{\partial V_S} - n_S. \qquad \text{(XX, 1—20)}$$

Deoarece în cele mai multe cazuri, așa cum s-a arătat, $\Delta \overset{*}{V}$ scade cu creșterea presiunii, se poate presupune că:

$$\partial[V^*_{X_{solv}} - (V_{A_{solv}} + V_{B_{solv}})]/\partial_p > 0 \text{ și deci } \frac{\partial p}{\partial V_S} < 0.$$

Dacă expresia $-\frac{\partial}{\partial p}[V^*_{X_{solv}} - (V_{A_{solv}} + V_{B_{solv}})] \frac{\partial p}{\partial V_S}$ se notează prin mărimea C, ecuația (XX, 1—20) devine:

$$\frac{\partial \Delta \overset{*}{V}}{\partial V_S} = -(C + n_S), \qquad \text{(XX, 1—21)}$$

în care $(C + n_S) > 0$. Din această relație simplă rezultă dependența volumului critic $\Delta \overset{*}{V}$ de volumul molar al solventului V_S pentru aceleași presiuni, și posibilitatea de a evalua grafic din pantă, suma $(C + n_S)$. O astfel de determinare permite estimarea limitei superioare a lui n_S adică a numărului maxim de molecule de solvent care solvatează complexul activat. S-a găsit [1]) astfel, că pentru reacția dintre piridină și iodură de etil efectuată într-o serie de solvenți ca: nitrobenzen, ciclohexanonă, n-butanol, n-propanol, etanol și acetonă, s-au obținut corelații liniare între $\Delta \overset{*}{V}$ și V_S la diferite presiuni. S-au evaluat pe cale grafică următoarele valori pentru $(C + n_S)$ în solvenții folosiți: 1,9; 1,5; 1,1; 0,8;

[1]) K. J. Laidler, D. Chen, *Trans.Faraday Soc.*, **54**, 1026 (1958).

1,7, ceea ce arată că în această reacție tip Menshutkin, complexul activat este solvatat de cel mult două molecule de solvent.

În figura XX—1 curbele *3* și *4* arată în mod cert că există reacții pentru care la presiuni mai mari, $(\partial \ln k/\partial p)_T$ nu mai este o constantă. Aspectul lor indică un $\Delta \overset{*}{V}$ care crește cu presiunea dar devine mai puțin negativ și ca atare constanta de viteză crește mai încet decît o cere liniaritatea (XX, 1—14). O astfel de comportare nu este totuși surprinzătoare dacă ne referim la semnificația volumului de activare $\Delta \overset{*}{V}$ din ec. (XX, 1—7)) și efectuăm o derivare parțială în raport cu presiunea:

$$\left(\frac{\partial \Delta \overset{*}{V}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V^*_{X_{solv}}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V_{reac.solv}}{\partial p}\right)_T. \qquad \text{(XX, 1—22)}$$

Din această egalitate rezultă că $\Delta \overset{*}{V}$ este independentă de temperatură numai în cazul cînd reactanții inițiali și complexul activat răspund identic la variația de presiune, ceea ce nu se întîmplă în mod frecvent. De aceea, a considera pe $(\partial \Delta \overset{*}{V}/\partial p)_T = \text{const.}$, este o aproximație de același gen cu $(\partial E/\partial T)_p = \text{const.}$, adică limitată la un anumit domeniu.

În *cazul presiunilor joase* se pot scrie pentru reactanți și complexul activat, relațiile:

$$V_{reac} = V^0_{reac}(1 - \beta_{reac} p), \qquad \text{(XX, 1—23)}$$

$$V^*_X = V^0_X(1 - \beta_X p). \qquad \text{(XX, 1—24)}$$

Prin diferență ele conduc la:

$$\Delta \overset{*}{V} = V^*_X - V_{reac} = \Delta V^0 - (V^0_X \beta_X - V_{reac}\beta_{reac})p. \qquad \text{(XX, 1—25)}$$

Din această expresie rezultă că numai în cazul cînd $\beta_X = \beta_{reac} = \beta$ ecuația (XX, 1—25) devine:

$$\Delta \overset{*}{V} = \Delta V^0 - \beta \Delta V^0 p = \Delta V^0(1 - \beta p). \qquad \text{(XX, 1—25')}$$

Volumul de activare $\Delta \overset{*}{V}$ variază liniar cu presiunea, așa cum este consemnat în literatură [1]) pentru solvoliza clorurii de benzil în amestecuri de etanol-apă la 50°C. Pentru presiuni mai mari, pînă la 4 000 atmosfere,

---

[1]) J. B. Hyne, H. S. Golinkin, W. G. Laidlaw, *J.Am.Chem.Soc.*, **88**, 2104 (1966).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

autorii respectivi lucrînd într-o varietate de solvenţi micşti găsesc pentru constanta de viteză pseudomonomoleculară următoarea expresie:

$$\ln k = \ln k_0 + Ap + Bp^2, \qquad \text{(XX, 1—26)}$$

A fiind o constantă pozitivă iar B negativă (în apă pură, este şi B pozitiv).

Conform ecuaţiei (XX, 1—14), derivînd în raport cu presiunea se poate obţine volumul de activare $\Delta\overset{*}{V}$ şi anume:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = A + 2Bp = -\frac{\Delta\overset{*}{V}}{RT}, \qquad \text{(XX, 1—27)}$$

$$-RT\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -RT(A + 2Bp) = \Delta\overset{*}{V}. \qquad \text{(XX, 1—28)}$$

Din ultima egalitate, derivînd în raport cu presiunea, rezultă:

$$\left(\frac{\partial \Delta\overset{*}{V}}{\partial p}\right)_T = -2RTB, \qquad \text{(XX, 1—29)}$$

valoare pozitivă pentru solvenţi neapoşi şi negativă pentru soluţiile apoase (funcţie de semnul lui B).

Benson şi Berson [1]), bazîndu-se pe izoterma lui Tait pentru lichide, ajung să stabilească ecuaţia:

$$\ln k = \ln k_0 + Ap + Bp^{1,52}, \qquad \text{(XX, 1—30)}$$

care conduce la:

$$\Delta\overset{*}{V} = -RT(A + 1{,}52\ p^{0,52}). \qquad \text{(XX. 1—31)}$$

Aceste relaţii empirice se aplică însă cu succes numai în domeniul presiunilor mai mici. Exemplificăm prin reacţia dintre bromura de etil şi metoxidul de sodiu în metanol la 25°C, studiată de Hamann [2]) pînă la o presiune de 40 000 atm. În figura XX—2 sînt ilustrate datele experimentale obţinute.

Se observă că ambele curbe sînt liniare pînă la cîteva mii de atmosfere apoi se abat. Totodată trebuie menţionat că deşi presiunea influen-

---

[1]) S. Benson, J. A. Berson, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 259 (1964).
[2]) S. D. Hamann, *Trans.Faraday Soc.*, 54, 507 (1958).

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

țează viteza de reacție la toate valorile de presiune, efectul ei devine din ce în ce mai mic, cînd presiunea crește foarte mult.

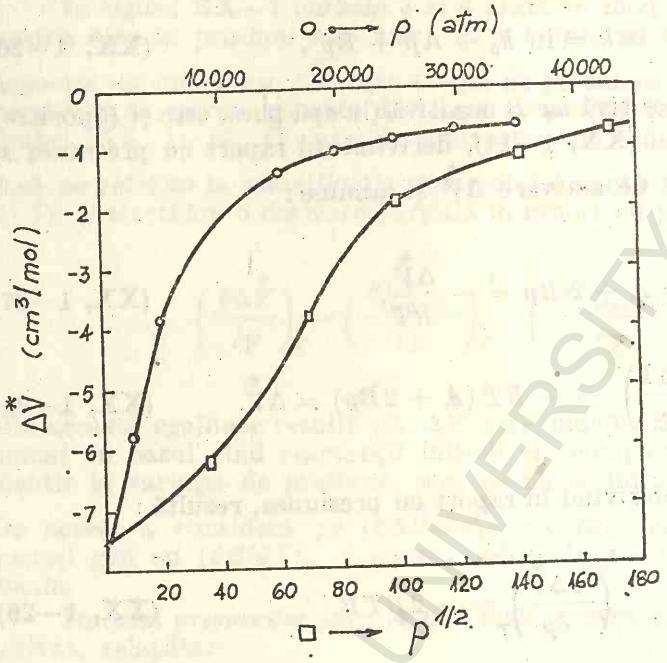


Fig. XX—2. — Reprezentarea grafică în sistemul ΔV^* funcție de presiunea p la reacția $C_2H_5Br + CH_3ONa$.

2. EFECTUL PRESIUNII ASUPRA REACȚIILOR ÎNTRE IONI ȘI IONI-DIPOLI

a) *Reacții ion-ion.* Constanta de viteză a unei reacții între ioni, poate fi exprimată prin relația (XVIII, 3—3) care pentru tărie ionică zero este:

$$\ln k_2 = \ln Z^0 - \frac{E_n}{RT} - \frac{Nz_A z_B e^2}{RT\varepsilon r}. \qquad \text{(XX, 2—1)}$$

Să vedem în ce măsură această relație dă seama de variația constantei de viteză cu presiunea:

$$\left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln Z^0}{\partial p}\right)_T - \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial E_n}{\partial p}\right)_T + \frac{Nz_A z_B e^2}{RT\varepsilon r}\left[\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln r}{\partial p}\right)_T\right]. \qquad \text{(XX, 2—2)}$$

În concordanță cu (XX, 1—14) avem:

$$\Delta V^{*'} = -RT\left(\frac{\partial \ln Z^0}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial E_n}{\partial p}\right)_T - \frac{Nz_A z_B e^2}{\varepsilon r}\left[\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln r}{\partial p}\right)_T\right] \qquad \text{(XX, 2—3)}$$

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

O estimare grosieră a termenilor din această relaţie arată următoarele: primul termen presupune o variaţie a lui Z^0, direct sau invers proporţional cu viscozitatea η a solventului folosit, ca urmare a variaţiei presiunii. Valorile din tabloul XX—3 pledează în acest sens (vezi şi paragraful 2b).

Termenul al doilea $(\partial E_n/\partial p)_T$, trebuie să aibă o contribuţie considerabilă deşi se cunoaşte foarte puţin despre el. În ceea ce priveşte ultimul termen din această expresie este util de a-l exprima funcţie de două mărimi accesibile: compresibilitatea β şi densitatea ρ ale solventului. Astfel:

TABLOUL XX—3

Contribuţia viscozităţii la $\Delta^* V$ *pentru* 30° C

Solventul	$RT\,(\partial \ln\eta/\partial p)\,T$ cm³/mol
CS_2	6,66
CCl_4	20,10
$CHCl_3$	12,09
CH_3OH	9,57
C_2H_5OH	11,50
C_4H_9OH	18,40
izo C_3H_7OH	19,60
n-C_6H_{18}	18,70
$(CH_3)_2CO$	12,90
H_2O	1,294
H_2O(10°C)	1,092
H_2O(0°C)	1,844

$$\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T =$$

$$= \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln V}\right)_T \times \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T =$$

$$= -\beta \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln V}\right)_T = -\beta \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial V}\right)_T V = -\beta \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \left(\frac{m}{\rho}\right)}\right)_T \qquad \text{(XX, 2—4)}$$

sau încă

$$\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial p}\right)_T = \beta \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln \rho}\right)_T. \qquad \text{(XX, 2—5)}$$

Urmează deci că efectul presiunii asupra constantei dielectrice îşi aduce contribuţia la volumul de activare $\Delta^* V$ şi anume:

$$\Delta^* V = -\frac{N z_A z_B e^2}{\varepsilon r} \beta \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln \rho}\right)_T. \qquad \text{(XX, 2—6)}$$

Compresibilitatea apei la 20°C are valoarea $4{,}68 \cdot 10^{-5}$ atm^{-1} iar $(\partial \ln\varepsilon/\partial \ln \rho)_T = 1{,}34 \pm 0{,}02$ [1]) date cu care se obţine pentru volumul $\Delta^* V$ al unei reacţii între ioni în soluţie apoasă expresia:

$$\Delta^* V = -\frac{10{,}7\, z_A z_B}{r\,(\text{Å})}. \qquad \text{(XX, 2—7)}$$

Folosind datele lui Laidler [2]) obţinute pentru $\Delta^* V$ la presiuni nu prea mari, Moelwyn-Hughes[3]) verifică această ecuaţie calculînd pe r.

[1]) J. S. Jacobs, A. W. Lawson, *J.Chem.Phys.*, **20**, 1161 (1952).
[2]) K. J. Laidler., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 297 (1956).
[3]) E. A. Moelwyn-Huges, *J.Phys.Chem.*, **71**, 4120 (1967).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În tabloul XX—4 s-au selecționat două exemple de reacții care au fost studiate la temperaturile cele mai apropiate de 20°C pentru care relația (XX, 2—7) este valabilă.

TABLOUL XX—4

Distanța interionică critică din complexul activat

Reacția	t, °C	$\Delta\overset{*}{V}$	$z_A z_B$	$\overset{*}{r}$, Å
$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{--}$	24,5	−4,8	+2	4,46
$CO(NH_3)_5Br^{++} + OH^-$	30	+8,5	−2	2,52

Concordanța este bună dacă se compară valorile din ultima coloană cu cele obținute prin alte metode, ceea ce atestă influența presiunii asupra vitezei reacțiilor interionice în soluție apoasă prin efectul ei asupra constantei dielectrice a mediului.

b) *Reacții ion-dipol.* În mod similar, se pornește de la o formulare de același gen a constantei de viteză pentru o reacție ion-dipol:

$$\ln k_2 = \ln Z^0 - \frac{E_n}{RT} - \frac{Nze\mu}{RT\varepsilon r^2}. \qquad \text{(XX, 2—8)}$$

Pentru a vedea care este contribuția electrostatică la volumul de activare, procedîndu-se ca în paragraful precedent avem:

$$\Delta\overset{*}{V} = -\frac{Nz_A e\mu_B}{\varepsilon r}\left[\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial p}\right)_T + 2\left(\frac{\partial \ln r}{\partial p}\right)_T\right]. \qquad \text{(XX, 2—9)}$$

Primul termen din paranteză este pozitiv iar al doilea negativ astfel încît contribuția lor la $\Delta\overset{*}{V}$ poate fi pozitivă, negativă sau zero, funcție de mărimea lor în valoare absolută. Datele experimentale disponibile sînt însă insuficiente pentru testare. În orice caz întrucît componenta electrostatică a energiei de activare E_{el} este invers proporțională cu constanta dielectrică (vezi (XIX, 1—6)) urmează că ea va contribui la volumul de activare prin:

$$\Delta\overset{*}{V} = -E_{el}\,\beta\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial \ln \rho}\right)_T. \qquad \text{(XX, 2—10)}$$

Întrucît $\partial \ln\varepsilon / \partial \ln\rho$ nu diferă mult de unitate, rezultă că mărimea volumului de activare în reacțiile ion-dipol, este determinată de compresibilitatea β și de energia electrostatică E_{el}, prin intermediul primului termen din ecuația (XX, 2—9).

Indiferent de tipul de reacție la care ne referim, ion-ion, ion-dipol sau dipol-dipol, dacă molecula este considerată o sferă încărcată care se poate extinde cu creșterea temperaturii și comprima la creșterea presiunii,

energia liberă de solvatare a particulei plasată într-un mediu continuu de constantă dielectrică ε poate fi evaluată în concordanță cu Kirkwood. Astfel, cum s-a arătat în capitolele precedente, ea este de forma :
pentru ion :

$$\Delta G_{solv} = -\frac{1}{2}\frac{N z^2 e^2}{r}\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon},$$

pentru dipol :

$$\Delta G_{solv} = -N\frac{\mu^2}{r^3}\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}.$$

Dar

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{solv}}{\partial p}\right)_T = \Delta V_{solv}.$$

Deoarece odată cu creșterea presiunii externe constanta dielectrică a mediului crește[1-3]), și compresia particulei crește de asemenea, trebuie să se țină cont de acest lucru cînd se derivează ΔG_{solv} în raport cu presiunea. Așadar,
pentru ion :

$$\Delta V_{solv} = \frac{1}{2}\frac{N z^2 e^2}{r}\left[\frac{\partial\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}{\partial p} + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{\partial \ln r}{\partial p}\right], \qquad \text{(XX, 2—11)}$$

pentru dipol :

$$\Delta V_{solv} = \frac{3}{2}N\frac{\mu^2}{r^3}\left[\frac{1}{2}\frac{\partial\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}{\partial p} + \left(1 - \frac{3}{2\varepsilon}\right)\frac{\partial \ln r}{\partial p}\right]. \qquad \text{(XX, 2—12)}$$

Aceste relații arată că variația în volum ΔV_{solv} cînd sfera considerată este transferată într-un dielectric, constă din doi termeni. Primul se referă la contribuția electrostricției (a compresiei soluției) fiind proporțional cu $\partial\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)/\partial p$. Al doilea termen reflectă efectul compresiei particulei sferice și este proporțional cu $\partial \ln r/\partial p$. Ambele derivate parțiale sînt mai mici decît zero.

Într-o formulare mai generală ecuațiile (XX, 2—11) și (XX, 2—12) scrise pentru cazul concret al volumului critic devin :

$$\Delta \overset{*}{V}_{solv} = A\frac{\partial\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}{\partial p} + B\frac{\partial \ln r}{\partial p}, \qquad \text{(XX, 2—13)}$$

---

[1]) P. W. Bridgman, „The Physics of High Pressure", London, 1949.
[2]) J. F. Skinner, E. L. Cussler, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **72**, 53 (1968).
[3]) B. B. Owen, S. R. Brinkley, *Phys. Rev.*, **64**, 1057 (1968).

în care A este un parametru care caracterizează mărimea și distribuția sarcinilor în molecule, iar B parametrul care caracterizează polaritatea mediului.

Pentru a putea face o comparație între contribuția la ΔV_{solv} a compresiei solventului $\Delta V_{solvent}$, și a compresiei particulei dizolvate ΔV_{subst}, să considerăm ca Whalley [1]) un sistem model cu $r = 3$Å (deci $V = 4\pi N r^3/3 = 68$ cm^3/mol), $z = 1$; $\mu = 10$ D, în apă, metanol și acetonă. Mărimea efectului de compresie a ionului din soluție $\partial \ln r/\partial p = 5 \cdot 10^{-6}$ atm^{-1}. În tabloul XX—5 sînt prezentate datele rezultate din modelul considerat care poate fi atribuit fără rezerve și complexului activat.

TABLOUL XX—5

Valorile lui ΔG_{solv} *și* ΔV_{solv} *în diferiți solvenți*

Solventul	$\left(\partial \frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{10^6}{\partial p}$ atm^{-1}	ΔG_{solv}, kcal/mol		ΔV_{solv}, cm^3/mol		$\Delta V_{subst.}$ cm^3/mol ion și dipol
		ion	dipol	ion	dipol	
Apă	−0,55	−54,5	−26,0	− 1,3	− 1,8	−12,0
Metanol	−1,71	−53,6	−25,5	− 4,0	− 6,0	−17,0
Acetonă	−2,92	−52,6	−24,8	− 7,0	−10,0	−13,0
Benzen	−24,7	—	—	−58,0	−80,0	—

Se poate vedea imediat că sub acțiunea presiunii externe, principala contribuție la descreșterea volumului în timpul solvatării electrostatice într-un solvent puternic polar ca apa, este adusă de efectul de compresie al particulei, $\Delta V_{subst.}$ Într-adevăr, în soluțiile apoase ΔV_{solv} reprezintă circa 10 % din descreșterea totală în volum, în timp ce în medii mai puțin polare, cum este acetona, ajunge pînă la circa 50%, pentru ca într-un solvent nepolar ca benzenul ΔV_{solv} să devină apreciabil.

În concordanță cu relațiile (XX, 2—11) și (XX, 2—12) dacă complexul activat este mai polar decît reactanții inițiali adică:

$$\left(\frac{z^2 e^2}{r}\right)^*_X > \left(\frac{z^2 e^2}{r}\right)_{reac} \text{ și } \left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)^*_X > \left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)_{reac},$$

atunci ΔV_{solv} este negativ.

Dacă se presupune că r_{reac} și r^*_X nu variază cu creșterea presiunii, ca de exemplu în reacțiile dipol-dipol, pentru volumul de activare $\Delta^* V$ este valabilă expresia:

$$\Delta^* V = \Delta^* V_0 - \left(\frac{\mu^{*2}_X}{r^{*3}_X} - \sum \frac{\mu^2_{reac}}{r^3_{reac}}\right) \frac{3}{(2\varepsilon+1)^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p}, \qquad \text{(XX, 2—14)}$$

[1]) E. Whalley, în „Advances in Physical Organic Chemistry", London — N.Y., vol. 2, 1964, p. 93.

în care $\Delta\overset{*}{V}_0$ ar avea semnificaţia volumului de activare în absenţa solvatării adică similar cu ΔV_{str}. Această relaţie arată că datele experimentale privitoare la $\Delta\overset{*}{V}$ în solvenţi de diferite polarităţi, la presiuni de diverse valori, pot folosi la calcularea momentului de dipol al complexului activat μ_X^*, din panta dreptei $\Delta\overset{*}{V}$ funcţie de $\left[\frac{3}{(2\varepsilon+1)^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}\right]$. Astfel s-a putut evalua[1]) momentul de dipol al complexului activat al reacţiei dintre CH_3I şi C_5H_5N şi dintre C_2H_5I şi $(C_2H_5)_3N$.

Un alt aspect important de luat în considerare este efectul de presiune asupra frecvenţei de rupere ν a complexului activat. După cum se ştie energia de activare privită ca o măsură a diferenţei dintre energia medie a moleculelor active şi energia medie a celorlalte molecule este justă numai în cazul în care probabilitatea de rupere a moleculelor active este independentă de temperatură [2]). Tot astfel volumul aparent de activare este o măsură a diferenţei dintre volumul parţial molar al complexului activat şi suma volumelor parţial molare ale substanţelor dizolvate (în starea lor fundamentală) numai dacă probabilitatea de „rupere" a complexului este independentă de presiune.

Pentru abordarea acestei probleme se face apel la legea lui Henry de care ascultă cele mai multe substanţe dizolvate, chiar şi la presiuni mari. Aceasta, ca şi proporţionalitatea dintre fracţia molară şi concentraţia exprimată în număr de molecule n pentru soluţiile diluate, îndreptăţeşte exprimarea potenţialului chimic al unei substanţe dizolvate, la presiunea p, funcţie de potenţialul său chimic μ la o presiune de referinţă p_0,

$$\mu_{reac}(p) = \mu_{reac}(p_0) + kT \ln n_{reac} + \int_{p_0}^{p} v_{reac}\,dp, \qquad \text{(XX, 2—15)}$$

în care v este volumul parţial molecular iar $\mu(p_0)$ include energia de interacţie a reactantului dizolvat, cu solventul. O expresie similară este desigur valabilă şi pentru complexul activat :

$$\mu_X^*(p) = \mu_X^*(p_0) + kT \ln n_X^* + \int_{p_0}^{p} v_X^*\,dp + E_t, \qquad \text{(XX, 2—15')}$$

în care, după cum se vede, mai apare un termen referitor la energia internă E_t a stării de tranziţie. Din cele două relaţii rezultă cum uşor se poate vedea, ecuaţia de echilibru :

$$\left(\frac{n_{reac}}{n_X^*}\right)_p = \left(\frac{n_{reac}}{n_X^*}\right)_{p_0} e^{-E_t/kT} e^{-\int_{p_0}^{p}\frac{v_{reac}-v_X^*}{kT}\,dp} \qquad \text{(XX, 2—16)}$$

---

[1]) H. Hartmann, H. D. Brauer, H. Kelm, G. Rinck, *Z.phys.chem.*, **61**, 53 (1968).
[2]) La Mer, *J.Chem.Phys.*, **12**, 289 (1933).

Cum numărul de molecule care se descompun pe unitatea de volum în unitatea de timp este $n_X^*(p)\,\nu$, constanta de viteză k_1 a acestui proces va fi dată de raportul $n_X^*(p)\nu/n_r(p)$. Dacă se înmulțește cu ν fiecare membru din egalitatea (XX, 2—16) și se logaritmează, rezultă :

$$\ln\frac{n_X^*(p)}{n_{reac}(p)} = \ln\frac{n_X^*(p_0)\,\nu}{n_{reac}(p_0)} = \frac{E_i}{kT} - \int_{p_0}^{p}\frac{v_X^* - v_{reac}}{kT}\,dp$$

sau încă :

$$\ln k_1 = \ln \text{const.} + \ln\nu - \frac{E_i}{kT} - \int_{p_0}^{p}\frac{v_X^* - v_{reac}}{kT_a}\,dp. \qquad \text{(XX, 2—17)}$$

Derivînd în raport cu presiunea, se obține :

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial p}\right)_T - \frac{1}{kT}\frac{\partial E_i}{\partial p} - \frac{\Delta v_X^*}{kT}. \qquad \text{(XX, 2—18)}$$

De aici rezultă imediat expresia volumului molecular de activare Δv_X^* :

$$\Delta v_X^* = -kT\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial p}\right)_T + kT\left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial E_i}{\partial p}\right)_T. \qquad \text{(XX, 2—19)}$$

Comparînd-o cu expresia derivată din ec. (XX. 1—6) (care se referă la volumul molar de activare ΔV_X^*), se constată că ecuația de mai sus conține doi termeni în plus. Dacă energia internă E_i a complexului activat este de natură electronică nu este probabil ca presiunile moderate să o modifice. Dacă ea constă în energie elastică de tip Hooke, adică :

$$E_i = \frac{1}{2}kx^2,$$

în care k este constanta forței de restabilire, iar x întinderea, atunci termenul :

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial p}\right)_T = kx\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T. \qquad \text{(XX, 2—20)}$$

El poate fi pozitiv sau negativ și contribuie deci la modificarea valorii adevărate a lui Δv_X^*.

În ceea ce privește celălalt termen, $\partial \ln\nu/\partial p$, trebuie corelat cu $\partial \ln\eta/\partial p$. Așa cum rezultă din tabloul XX—3, acest din urmă termen are în general valori relativ mari pozitive, exceptînd apa cu o valoare mică negativă. Contribuția lui la Δv_X^* este semnificativă încît viteza de reacție în acești solvenți este direct proporțională cu viscozitatea. În cazul reacțiilor în soluție apoasă la 25°C, așa cum rezultă din tabloul XX—3, efectul presiunii asupra viscozității este foarte mic încît contribuția lui

la Δv_x^* este mai mică decît 1 cm³; de aceea, în cele mai multe cazuri se neglijează. Totuşi şi în soluţiile apoase este foarte izbitor paralelismul dintre constanta de viteză a reacţiei de inversiune a zahărului [1]) catalizată şi viscozitatea apei, chiar la presiunile mari cînd viteza se micşorează. În tabloul XX—6 sînt prezentate rezultatele unui astfel de studiu.

TABLOUL XX—6

Comparaţie între viscozităţile relative ale soluţiilor apoase de zahăr şi vitezele relative ale reacţiei de inversiune la diferite presiuni

p atm	25°C		35°C		45°C	
	η_p/η_1	k_p/k_1	η_p/η_1	k_p/k_1	η_p/η_1	k_p/k_1
1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
500	1,01	1,02	1,03	1,03	1,03	1,04
1 000	1,04	1,05	1,05	1,06	1,06	1,06
1 500	1,07	1,05	1,07	1,06	1,08	1,06

Pentru reacţiile în care însă constanta de viteză variază invers proporţional cu viscozitatea, contribuţia la ΔV_x^* este negativă, fiind cazul reacţiilor controlate de difuzie.

La presiuni joase efectul presiunii asupra viscozităţii unui lichid este dat de ecuaţia empirică:

$$\eta_p = \eta_0 \, e^{kp}.$$

La presiuni înalte este necesară o expresie mult mai complicată pentru a reda efectul presiunii. Bridgman [2,3]) menţionează faptul că deşi în general efectul relativ de presiune pentru majoritatea proprietăţilor se manifestă printr-o scădere cu creşterea presiunii, în cazul viscozităţii comportarea este tocmai inversă. Astfel, alcoolul izopropilic la temperatura de 30°C şi 30 000 atm, are o viscozitate de $2 \cdot 10^7$ ori mai mare decît la presiunea atmosferică, adică cu mult mai mare decît cea care figurează în tabloul XX—3. Hamann măsoară viteza de reacţie între bromura de etil şi eugenoxidul de sodiu în acest solvent, la presiuni ce depăşsc 30 000 atm şi găseşte că reprezentarea grafică $\ln k_2$ vs p trece printr-un maxim, astfel că la presiuni foarte mari viteza reacţiei scade. Pentru interpretarea rezultatelor el consideră că în acest domeniu de viscozităţi mari, coeficientul de difuzie este atît de mic încît se schimbă mecanismul de reacţie de la presiuni joase, în altul, controlat de difuzie.

3. PARAMETRII DE ACTIVARE

Constanta de viteză a unei reacţii trebuie privită ca o funcţiune de temperatură şi presiune, adică:

$$d \ln k = \left(\frac{d \ln k}{dp}\right)_T dp + \left(\frac{d \ln k}{dT}\right)_p dT \qquad (XX, 3—1)$$

[1]) E. Cohen, A. M. Valeton, *Z.physik.Chem.*, **92**, 433 (1918).
[2]) P. W. Bridgman, „The Physics of High Pressure", London, 1949.
[3]) P. W. Bridgman, *Rev.Mod.Phys.*, **18**, 38 (1946).

și ca o funcțiune de temperatură și volum :

$$\mathrm{d}\ln k = \left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}\right)_V \mathrm{d}T. \qquad \text{(XX, 3—2)}$$

Eliminînd pe d ln k între aceste două ecuații și împărțind cu dT se obține :

$$\left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}V}\right)_T \mathrm{d}V = \left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}\right)_p \mathrm{d}T, \qquad \text{(XX, 3—3)}$$

de unde :

$$\left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}\right)_V = \left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}\right)_p + \left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}p}\right)_T \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_T \left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p. \qquad \text{(XX, 3—4)}$$

Pe de altă parte, în concordanță cu termodinamica, entalpia de activare (corespunzînd de fapt lui E_A din relația lui Arrhenius) este definită ca :

$$\Delta\overset{*}{H} = RT^2 \left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}\right)_p \qquad \text{(XX, 3—5)}$$

și în consecință, energia de activare :

$$E = RT^2 \left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}\right)_V \qquad \text{(XX, 3—6)}$$

Substituind aceste două relații în ec. (XX, 3—4) se obține :

$$E = \Delta\overset{*}{H} + RT^2 \left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_T \left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}p}\right)_T, \qquad \text{(XX, 3—7)}$$

care poate fi prelucrată în continuare, ținînd cont că :

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p = \alpha \qquad \text{(XX, 3—8)}$$

și

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}\right)_T = \beta, \qquad \text{(XX, 3—9)}$$

α fiind coeficientul izobaric de dilatare, iar β coeficientul izotermic de compresie. Astfel :

$$E = \Delta\overset{*}{H} - RT^2 \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}p}\right)_T, \qquad \text{(XX, 3—10)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

relație dedusă de Evans și Polanyi [1]) și aplicată cu succes de Newitt și Wassermann [2]) la cinetica dimerizării ciclopentadienei în fază lichidă, ale cărei rezultate sînt prezentate în tabloul XX—7.

TABLOUL XX—7

Parametrii de activare ai reacției de dimerizare a ciclopentadienei lichide

p atm	$\Delta^{*}H$	$\frac{RT^2\alpha}{\beta}\left(\frac{\ln k}{dp}\right)_T$	E	lg $(A)_p$	lg $(A)_V$
			kcal/mol	A, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	
1	16,6 ± 0,4	4,1	22,0 ± 0,7	6,1 ± 0,3	9,2 ± 0,5
1 000	17,7 ± 0,4	1,4	19,1 ± 0,8	7,4 ± 0,3	8,1 ± 0,5
3 000	18,6 ± 0,4	1,1	19,7 ± 0,7	8,8 ± 0,3	8,8 ± 0,5

Se vede că $\Delta^{*}H$ și $(A)_p$ cresc vizibil la creșterea presiunii, în timp ce E și $(A)_V$ variază practic în limitele erorilor experimentale.

Combinînd ecuația (XX, 3—10) cu (XX, 1—14), se obține :

$$E = \Delta^{*}H - \frac{T\alpha\Delta^{*}V}{\beta} \qquad \text{(XX, 3—11)}$$

sau încă, întrucît $T\alpha/\beta$ este presiunea cinetică p_c :

$$E = \Delta^{*}H - p_c\Delta^{*}V, \qquad \text{(XX, 3—12)}$$

relație care leagă energia, entalpia și volumul de activare.

O aplicație a relației (XX, 3—11) o constituie studiul cinetic al reacției dintre iodura de etil și piridină în acetonă, ale cărei rezultate sînt sumarizate în tabloul XX—8 [3]).

TABLOUL XX—8

Diferența între $(E)_p$ și $(E)_V$ pentru reacția dintre iodura de etil și piridină în acetonă

T, °K	$\alpha \cdot 10^3$ $grad^{-1}$	$\Delta^{*}V$ cm^3/mol	$\beta \cdot 10^{10}$ cm^2/dyn	$E - \Delta^{*}H$ cal/mol
303,1	1,5085	—16,4	0,990	1 809
313,1	1,5315	—17,6	1,035	1 944
323,1	1,5545	—18,6	1,080	2 066
333,1	1,5775	—19,6	1,125	2 188

[1]) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans.Faraday Soc.*, 33, 449 (1937).
[2]) I. M. Newitt, A. Wassermann, *Trans.Chem.Soc.*, 241 (1932).
[3]) E. A. Moelwyn-Hughes, „The Chemical Statics and Kinetics of Solutions", London, N. Y., 1971, p. 427.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITATEA BUCUREȘTI

După cum se vede aceste diferențe sînt relativ mari. În cazul soluțiilor apoase diferențele sînt cu mult mai mici. Astfel în cazul hidrolizei acetatului de metil la 15°C s-a găsit 207 cal, iar în cazul hidrolizei zahărului la aceeași temperatură — 59 cal. Rezultatele experimentale ale lui Shu-lin Peng, Sapiro, Linstead și Newitt [1]) privind cinetica reacției dintre acidul acetic și diverși alcooli în cantități echimoleculare sub presiune, reprezintă un alt exemplu de relație liniară între $(A)_p$ și $\Delta\overset{*}{H}$ din ecuația lui Arrhenius. Viteza de formare a acetatului de etil se mărește de 24 de ori cînd presiunea crește de la 1 — 4 000 atm, iar termenul $(A)_p$ crește de 35 de ori. Ținînd cont de relația:

$$k = (A)_p\, e^{-\Delta\overset{*}{H}/RT} = (A)_V\, e^{-E/RT}, \qquad (XX, 3-13)$$

valabilă pentru cazul cînd $\Delta\overset{*}{H}$ la presiune constantă și E la volum constant sînt independente de temperatură, rezultă că presiunea afectează viteza de reacție mai mult prin variația lui $(A)_p$ decît a lui $\Delta\overset{*}{H}$ (E_A).

În același fel se înscriu și rezultatele lui Gibson, Fawcett și Perrin [2]) care au găsit următoarele rezultate pentru reacția lui Hecht în soluție de etanol:

$$\text{la 1 atm}: \; k_2 = 2{,}13 \cdot 10^{11} \times e^{-20740/RT},$$

$$\text{la 3 900 atm}: \; k_2 = 3{,}72 \cdot 10^{11} \times e^{-20800/RT},$$

ceea ce i-a făcut să conchidă că pentru acest interval de presiune efectul creșterii presiunii este într-adevăr simțit de termenul $(A)_p$ reflectînd creșterea numărului de ciocniri.

La unele reacții sub presiune la care participă ioni s-a pus în evidență o corelare liniară între variația volumului de activare și a entropiei de activare. Figura XX—3 prezintă o astfel de comportare semnalată de

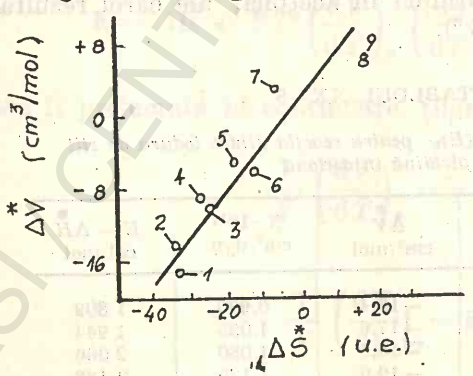


Fig. XX—3. — Corelarea dintre $\Delta\overset{*}{V}$ și $\Delta\overset{*}{S}$ pentru următoarele reacții:

1) $C_2H_5CONH_2 + OH^-$; *2*) $CH_3CONH_2 + OH^-$; *3*) $CH_3COOCH_3 + OH^-$; *4*) $C_2H_5COOCH_3 + OH^-$; *5*) $CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{--}$; *6*) $CH_2ClCOO^- + OH^-$; *7*) $CH_2BrCOOCH_3 + S_2O_3^{--}$; *8*) $[Co(NH_3)_2Br]^{++} + OH^-$.

---

[1]) Shu-lin Peng, Sapiro, Linstead, I. M. Newitt, *Trans.Chem.Soc.*, 784 (1938).
[2]) Q. H. Gibson, C. A. Fawcett, M. W. Perrin, *Proc.Roy.Soc.*, A 150, 223 (1935).

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA

Laidler [1]). Această proporționalitate este rezultatul variației entropiei cu creșterea presiunii și a variației volumului de activare cu creșterea temperaturii :

$$\left(\frac{\partial \Delta \overset{*}{S}}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \Delta \overset{*}{V}}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(XX, 3—14)}$$

Analiza unor astfel de rezultate arată că atunci cînd structura stării de tranziție este mai ordonată, reacția este accelerată cu creșterea presiunii, cu alte cuvinte, cu cît valoarea lui $\Delta \overset{*}{S}$ este mai negativă, și valoarea lui $\Delta \overset{*}{V}$ este, de asemenea, mai negativă. Aceasta înseamnă că reacțiile care se produc cu creșterea lui $\Delta \overset{*}{V}$, au și un $\Delta \overset{*}{S} > 0$.

CONCLUZII

Dat fiind rolul pe care îl joacă volumul de activare la tratarea cantitativă a reacțiilor chimice care au loc în soluție sub acțiunea presiunii, s-au încercat diverse interpretări asupra acestei mărimi. Astfel Perrin [2]) în baza rezultatelor experimentale existente în acea perioadă, împarte aceste reacții chimice în trei clase, funcție de valorile volumului de activare $\Delta \overset{*}{V}$. Figura XX—4 ilustrează această clasificare după cum urmează :

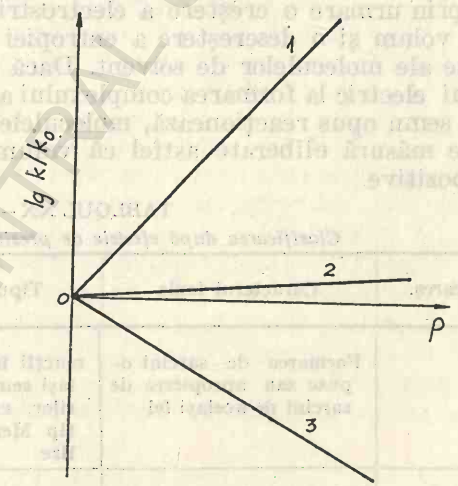


Fig. XX—4. — Clasificarea reacțiilor chimice sub acțiunea presiunii în soluție

1) reacțiile bimoleculare „lente" caracterizate de un factor de frecvență anormal de mic și deci entropii de activare $\Delta \overset{*}{S}$ negative. Volumele lor de activare sînt de asemenea negative și ca atare aceste reacții sînt accelerate de creșterea presiunii ;

[1]) K. J. Laidler, D. Chen, *Trans.Faraday.Soc.*, **54**, 1026 (1958).
[2]) M. W. Perrin, *Trans.Faraday.Soc.*, **34**, 144 (1938).

2) reacțiile bimoleculare „normale" caracterizate de un factor de frecvență normal $\sim 10^{11}\ M^{-1} \cdot s^{-1}$ și un $\Delta\overset{*}{S}$ aproape zero. Aceste reacții fiind foarte puțin accelerate de presiune presupun și un volum de activare $\Delta\overset{*}{V}$ ușor negativ, aproape de zero;

3) reacțiile „rapide" cu valori pozitive ale entropiei de activare; ele sînt încetinite de creșterea presiunii și ca atare valoarea volumului de activare $\Delta\overset{*}{V}$ trebuie să fie pozitivă.

Din prezentarea acestui capitol, rezultă, așa cum Evans și Polanyi [1-2]) au menționat pentru prima oară, că două efecte sînt importante la interpretarea volumului de activare: a) variația de pe urma factorilor structurali și anume pentru un proces bimolecular volumul complexului activat descrește față de al reactanților, în timp ce la reacțiile monomoleculare el se mărește; b) variația de pe urma reorganizării moleculelor de solvent care, în cazul concret al reacțiilor în care sînt implicați ioni și molecule puternic dipolare, aduce o contribuție mai importantă decît cea structurală.

În baza relației de proporționalitate dintre $\Delta\overset{*}{V}$ și $\Delta\overset{*}{S}$ (vezi fig. XX—3) efectele de solvent asupra volumelor de activare pot fi explicate în aceeași manieră ca și asupra entropiilor de activare. Sub acest aspect în tabloul XX—9 se face o clasificare după efectul presiunii asupra reacțiilor chimice din soluție, în trei categorii principale de reacții. Astfel sînt reacțiile care decurg între ioni de același semn, sau a celor din care se separă ionii de semne opuse, cînd are loc o intensificare a cîmpului electric și prin urmare o creștere a electrostricției; aceasta aduce o descreștere în volum și o descreștere a entropiei datorită pierderii gradelor de libertate ale moleculelor de solvent. Dacă din contră are loc o slăbire a cîmpului electric la formarea complexului activat, cum este cazul cînd doi ioni de semn opus reacționează, moleculele de solvent legate vor fi într-o oarecare măsură eliberate astfel că volumele și entropiile de activare vor fi pozitive.

TABLOUL XX—9

Clasificarea după efectele de presiune a reacțiilor chimice

Clasificarea	Caracterul ionic	Tipuri de reacție	$\Delta\overset{*}{V}$	$\Delta\overset{*}{S}$
„lente"	Formarea de sarcini opuse sau apropierea de sarcini de același fel	reacții între ioni de același semn, hidroliza esterilor, esterificări, reacții tip Menshutkin, solvolize	puternic negativ	puternic negativă
„normale"	Efecte electrostatice neînsemnate		ușor negativ	ușor negativă
„rapide"	Apropierea de sarcini opuse sau dispariție de sarcini	reacția inversă Menshutkin, reacții între ioni de sarcini opuse	pozitiv	pozitivă

[1]) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday. Soc.*, 31, 875 (1935); 32, 1333 (1936).
[2]) M. G. Evans, *Trans.Faraday.Soc.*, 34, 49 (1938).

Walley [1]) a încercat să folosească rezultatele studiilor de presiune asupra cineticii unei reacţii pentru a trage concluzii cu privire la mecanismul de reacţie. El este de părere că în acest scop este mult mai potrivită considerarea volumului de activare în loc de entropia de activare. Aceasta datorită faptului că, aşa cum s-a arătat în capitolele XVI — XVII, entropia de activare este foarte sensibilă la factori ca slăbirea sau întărirea legăturilor chimice, în timp ce volumul de activare depinde în cea mai mare măsură de efectele de electrostricţie. Aceasta face ca variaţia volumului de activare $\Delta\overset{*}{V}$ pentru o clasă de reacţii să fie mult mai constantă decît $\Delta\overset{*}{S}$, ceea ce permite să se tragă concluzii mai clare privitoare la tipul de reacţie care are loc.

[1]) E. Walley, *Trans.Faraday.Soc.*, 55, 798 (1955).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXI

REACȚII RAPIDE

În cele mai multe cazuri, tipurile de reacții discutate în capitolele anterioare sînt caracterizate de un timp de înjumătățire $t_{1/2}$ care poate coborî pînă la intervalul 1—10 secunde. Cu alte cuvinte, sînt reacțiile obișnuite caracterizate de viteze relativ mici numite reacții lente. Pe parcurs însă, s-au semnalat o serie de reacții între reactanți organici cît și anorganici care decurg cu mult mai repede. Astfel sînt cele mai multe reacții de recombinare între ioni, reacțiile în care este implicat electronul hidratat, reacțiile între radicali, multe din reacțiile cu transfer de electron sau proton și, în general, etapele elementare ale reacțiilor complexe care sînt atît de rapide încît ajung pînă la valori ale lui $t_{1/2}$ de circa 10^{-11} s. Ele decurg practic instantaneu pentru scara timpului nostru de măsurare și de aceea, pînă nu cu mult timp în urmă erau considerate „nemăsurabil de rapide". Pentru a se ieși din acest impas au fost abordate două căi: mai întîi adaptarea tehnicilor convenționale și apoi elaborarea unor tehnici proprii de lucru.

1. ADAPTAREA TEHNICILOR CONVENȚIONALE

La acest procedeu se încadrează două grupe de metode. O primă grupă folosește tehnica obișnuită de lucru ca atare, dar în acele condiții experimentale în care reacțiile respective au fost încetinite, și deci aduse în domeniul „normal" de viteze.

A doua grupă de metode impune o amestecare mai rapidă a reactanților, astfel că permite studiul cinetic al reacțiilor cu $t_{1/2}$ între 1—0,1 s. În ceea ce privește însă urmărirea reacției nu necesită metode rapide de observație, ci le folosește tot pe cele convenționale.

I. Din prima grupă fac parte: metoda micșorării concentrației, a coborîrii temperaturii, a măsurării constantei de echilibru și a reacției inverse celei urmărite, metodele de competiție.

a) *Micșorarea concentrației* reactanților este un procedeu sigur de a reduce viteza unei reacții chimice căci: $v = k_2 c_A c_B$.

Singura problemă o constituie alegerea unei metode sensibile de măsurare pentru a putea fi decelate concentrațiile foarte mici. Astfel, reacția:

$$Fe^{++} + [Co(C_2O_4)_3]^{+++} \rightarrow Fe^{+++} + [Co(C_2O_4)_3]^{++} \qquad (XXI, 1—1)$$

deși la temperatura camerei are o constantă de viteză $k_2 > 10^4\ M^{-1} \cdot s^{-1}$, lucrîndu-se cu concentrații micromolare a putut fi urmărită spectrofotometric [1]).

---

[1]) J. H. Baxendale, *Trans.Faraday,.Soc.*, **52**, 210 (1956).

b) *Coborîrea temperaturii* conduce la același efect de micșorare a vitezei de reacție. Astfel de reacții care la temperatura camerei decurg atît de rapid încît nu pot fi urmărite cu tehnicile convenționale, devin măsurabile prin scăderea temperaturii. Din punct de vedere tehnic, aceasta nu constituie o problemă, căci simpla folosire a unui vas cu pereți dubli introdus într-un vas Dewar umplut cu azot lichid devine un termostat pentru temperaturi coborîte [1,2]). Bineînțeles, în cazul soluțiilor apoase metoda este mai puțin utilizabilă din cauza congelării apei la 0°, dar pentru reacțiile ce decurg în solvenți organici ea poate fi extinsă cît de mult permite punctul de congelare al acestora. Astfel, anumite reacții rapide care decurg în etanol au putut fi studiate pînă la —114°. La această temperatură scăzută o reacție caracterizată de o energie de activare de circa 10 kcal/mol ajunge să decurgă cu o viteză încetinită de circa 10^6 ori față de temperatura de 25°. Bineînțeles, limita inferioară pînă la care se poate coborî temperatura solventului în care decurge reacția este dictată și de solubilitatea reactanților care se micșorează mult la temperaturi joase.

Prin această metodă a fost posibil să se pună în evidență că legea lui Arrhenius la unele reacții cu transfer de electron și proton, nu este verificată pe întreg domeniul de temperatură. Către temperaturile joase, abaterile semnalate au fost puse pe seama efectului de tunelare.

c) Dacă într-o *reacție reversibilă*, procesul care decurge într-o anumită direcție este rapid, constanta respectivă de viteză poate fi evaluată cu metodele experimentale uzuale în următoarea situație: cînd se determină printr-o metodă oarecare constanta de echilibru K a reacției și cînd se poate urmări experimental cinetica reacției inverse celei rapide pentru a calcula constanta de viteză k_d. Fie deci o reacție de tipul:

$$A + B \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} C + D \qquad \text{(XXI, 1—2)}$$

pentru care $K = k_d/k_i$; dacă bunăoară k_i este reacția rapidă ea se obține imediat din egalitatea: $k_i = k_d/K$. Disocierea unor pseudoacizi decurgînd cu viteze măsurabile care au putut fi evaluate prin măsurări conductometrice sau schimb de deuteriu, cuplate cu constanta de echilibru determinată experimental printr-o metodă sensibilă (de ex.: conductometria), a permis calcularea constantei de viteză a reacției rapide inverse. Astfel, pentru reacțiile de tipul:

$$H_3O^+ + A^- \rightleftharpoons H_2O + HA \qquad \text{(XXI, 1—3)}$$

adică a schimbului de proton între ionul de hidrogen și un anion s-au găsit în acest mod valori ale constantelor de viteză mai mari ca $10^6\ M^{-1} \cdot s^{-1}$).

---

[1]) J. M. Scott, C. Bridewede, *J.Res.Nat.Bur.Stand.*, 6, 401 (1931).
[2]) E. F. Caldin, H. Trideett, *Trans.Faraday.Soc.*, 49, 1772 (1953).

d) *Metoda competiției* se poate utiliza cînd se cunoaște constanta de viteză a unei anumite reacții, bunăoară o reacție cu transfer de proton ca cea din ec. (XXI, 1—3); ea poate fi folosită pentru obținerea constantei de viteză a unei alte reacții dacă se găsește o competiție favorabilă. Astfel, în cazul reacției considerată, cînd se adaugă în soluție tampon (HA, A^-) un cation M^{++} capabil să formeze complecși cu anionul A^-, în sistem apar două reacții competitive:

$$A^- + H_3O^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HA + H_2O \qquad \text{(XXII, 1—4)}$$

$$A^- + M^{++} \xrightarrow{k_2} MA^+$$

Constanta de viteză k_2 se poate determina în raport cu constanta de viteză cunoscută k_1 prin evaluarea proporțiilor de MA^+ și HA din produsul de reacție, așa cum se procedează cu orice sistem de reacții paralele competitive. În acest mod au fost determinate constantele de viteză a reacției de formare de complecși între fenoil-trifluoracetona și diverși cationi metalici[1]) pentru care în unele cazuri s-au găsit valori de ordinul $10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$. S-a putut constata pe această cale că valoarea constantei de viteză este cu atît mai mare cu cît este mai mic raportul z^2/r al cationului utilizat, adică cu cît este mai mică energia de încărcare a cationului după Born. Aceasta a permis să se aprecieze că în reacția de complexare factorul important îl constituie energia de legătură a sferei de hidratare la cation. Cu alte cuvinte, ionul hidratat trebuie să se elibereze parțial din învelișul moleculelor de apă înainte ca reacția să aibă loc[2]).

II. În cadrul celei de a doua grupe vom menționa pe cele mai uzuale metode și anume: de stingere, a curgerii capacitive și a maximului termic. Oricare dintre ele reclamă un sistem de amestecare mai rapidă a reactanților. În cele ce urmează vom face o succintă prezentare a primelor două metode.

a) *Metoda de stingere* realizează amestecarea rapidă a soluțiilor de reactanți prin împingerea lor în camera de amestecare cu ajutorul a două siringi, așa cum este schematic arătat[3]) în figura XXI—1.

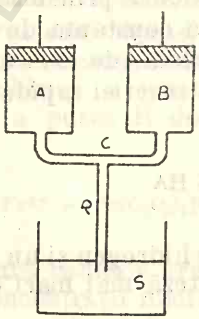


Fig. XXI—1. — Schema de principiu a metodei de stingere: *A* și *B* soluțiile reactanților; *C* camera de amestecare; *R* tubul de reacție; *S* soluție stingătoare.

[1]) R. W. Taft. E. H. Cook, *J.Amer.Chem.Soc.*, **81**, 46 (1959).
[2]) F. Basolo, R. G. Pearson, „Mechanism of Inorganic Reactions", 1958, p. 112.
[3]) A. C. Wahl, *Z. Electrochem.*, **64**, 90 (1960).

Soluțiile de reactanți A și B se întîlnesc în camera de amestecare C, de unde curg împreună prin tubul R, timp în care are loc reacția dintre ei. Amestecul reactant ajunge în al doilea vas în care se găsește soluția cu stingătorul S; acesta constă dintr-o substanță capabilă să reacționeze cu unul dintre cei doi reactanți mai rapid decît reacționează aceștia între ei, astfel că reacția $A + B \rightarrow Pr$ este stinsă. Cunoscîndu-se concentrația inițială a reactanților și determinînd printr-o analiză chimică sau fizico-chimică concentrația lor în momentul stingerii, adică după un anumit timp de reacție se obține un punct de pe curba cinetică concentrație-timp. Fiecare timp de reacție este un nou experiment, timp pe care-l putem varia modificînd viteza volumară de curgere, sau schimbînd dimensiunile tubului de reacție R, căci:

$$t = \frac{V\ (\text{volumul tubului, cm}^3)}{u\ (\text{viteza volumară, cm}^3/\text{s})}. \qquad (\text{XXI, 1—5})$$

Alegerea acestor parametri permite realizarea unor timpi de reacție în intervalul 0,1—2 s. Cu această metodă[1]) s-au studiat unele reacții de schimb izotopic care implică procese cu transfer de electron. Exemplificăm prin reacția de schimb dintre ionul permanganat și manganat, menționată în capitolul XXII. Osoluție de MnO_4K ($\sim 10^{-4}$M) iradiată în prealabil cu neutroni era amestecată prin sistemul arătat cu o soluție alcalină (NaOH, 0,16M) de manganat inactiv. Reacția a fost stinsă în intervalul de 1—10 s cu o soluție care fie precipita, fie extrăgea permanganatul din sistem. S-a găsit astfel o constantă de viteză de $7{,}10 \cdot 10^2\ M^{-1} \cdot s^{-1}$, la 0° și o energie de activare de 10,5 kcal/mol. Cu această metodă s-au mai studiat și reacții de schimb între moleculele de apă din solvent și din sfera de solvatare a cationilor[2]), lucrînd în soluții cu $H_2^{18}O$.

b) *Metoda curgerii capacitive* are la bază principiul reactorului cu agitare perfectă pentru realizarea amestecării rapide a reactanților. Aceștia sînt introduși concomitent dar separat și cu viteză constantă în vasul de reacție. În figura XXI—2 este schematic prezentată schema aparatului adecvat pentru metoda curgerii capacitive.

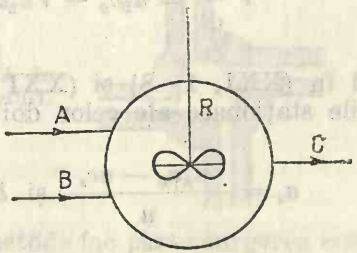


Fig. XXI—2. — Principiul metodei de curgere capacitivă: A și B introducerea soluțiilor de reactanți în vasul de reacție R; C canalul de evacuare.

După un timp oarecare de contact reactanții A și B au reacționat parțial cu formarea produsului C, iar soluția este evacuată prin C.

[1]) A. C. Wahl, *Z. Electrochem.*, **64**, 90 (1960).
[2]) H. W. Baldwin, H. Taube, *J.Chem. Phys.*, **33**, 208 (1960).

Fie u_A și u_B debitele de alimentare a reactorului cu soluțiile A și B, de concentrație a_0, respectiv b_0; de asemenea să notăm cu u debitul de evacuare a soluției care conține produsul de reacție C și speciile A și B încă nereacționate. Gradul de avansare a reacției va fi cu atît mai mare cu cît $u < u_A$, u_B, deci viteza de formare a produsului de reacție C este dictată de diferența dintre viteza de reacție a reactanților și viteza de evacuare a soluției din reactor, căreia îi este caracteristică o anumită stare staționară.

Fie dc/dt viteza de formare pro litru a produsului C. Atunci pentru întreg volumul V al reactorului, viteza de reacție exprimată în moli/s este:

$$V\frac{dc}{dt} = V k_2 ab - uc, \qquad \text{(XXI, 1—6)}$$

în care uc este numărul de moli de produs C care părăsesc pe secundă vasul de reacție.

Cînd se atinge starea staționară, este valabilă egalitatea:

$$Vk_2a_sb_s = uc_s, \qquad \text{(XXI, 1—7)}$$

indicele s desemnînd concentrațiile în stare staționară ale participanților la reacție.

Un bilanț de același tip ca cel din (XXI, 1—6) se poate scrie în raport cu fiecare reactant după cum urmează:

$$V\frac{da}{dt} = u_Aa_0 - Vk_2a_s\,b_s - ua_s = 0, \qquad \text{(XXI, 1—8)}$$

respectiv

$$V\frac{db}{dt} = u_Bb_0 - Vk_2a_s\,b_s - ub_s = 0. \qquad \text{(XXI, 1—8')}$$

Substituind în (XXI, 1—8) și (XXI 1—8') pe (XXI, 1—7) se obțin concentrațiile staționare ale celor doi reactanți:

$$a_s = \frac{u_Aa_0 - uc_s}{u} \text{ și } b_s = \frac{u_Bb_0 - uc_s}{u}. \qquad \text{(XXI, 1—9)}$$

Din relația (XXI, 1—7) rezultă constanta de viteză k_2 a procesului $A + B \rightarrow C$:

$$k_2 = \frac{uc_s}{Va_sb_s}, \qquad \text{(XXI, 1—10)}$$

în care introducîndu-se concentrațiile stării staționare a_s și b_s cu expresiile din (XXI, 1—9) rezultă:

$$k_2 = \frac{u^3 c_s}{V\,(u_A a_0 - u c_s)\,(u_B b_0 - u c_s)}. \qquad \text{(XXI, 1—11)}$$

Această constantă se obține practic numai din măsurarea concentrației de staționaritate c_s a produsului de reacție C, celelalte mărimi fiind cunoscute. Valoarea lui c_s se poate obține prin stoparea reacției la ieșirea din reactor și determinarea lui cantitativă prin diverse metode fizico-chimice de analiză care se pretează pentru sistemul studiat. Această metodă, comparativ cu precedenta, prezintă avantajul că nu mai necesită construirea unei curbe cinetice. De aceea, ea se recomandă pentru studiul acelor reacții al căror ordin de reacții este deja cunoscut. Scala de timp convenabilă pentru reacțiile urmăribile prin această metodă (rezultată din raportul V/u) se situează între $1—4 \cdot 10^3$s. Constanta de viteză k_2 poate fi determinată în cel mai bun caz cu o precizie de $\pm 1\%$. Menționăm cîteva reacții care au putut fi urmărite prin această metodă: hidroliza esterilor, bromurarea acetonei[1]), iodurarea de 2,4—diclorfenol[2]) etc.

2. TEHNICI PROPRII REACȚIILOR RAPIDE

2.1. METODE DE CURGERE

Pentru studiul reacțiilor cu $t_{1/2}$ pînă la 10^{-3} s au fost elaborate așanumitele metode de curgere, care necesită o amestecare mult mai rapidă a soluțiilor de reactanți. Principiul amestecării rapide este același descris la metoda de stingere, prin împingerea concomitentă a soluțiilor reactante cu ajutorul a două seringi în camera de amestecare. Aceasta este însă mai perfecționată pentru a putea realiza amestecări mai rapide. Exemplificăm printr-un dispozitiv cu patru jeturi, aranjate semitangențial.

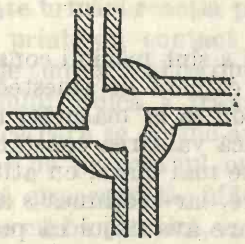


Fig. XXI—3. Cameră de amestecare cu patru jeturi.

Din această categorie de metode fac parte curgerea continuă, curgerea stopată și curgerea accelerată. În cele ce urmează vor fi descrise numai primele două metode, dealtfel și cele mai uzuale în practica de laborator.

---

[1]) L. P. Hammet et al., *J.Amer.Chem.Soc.*, **72**, 280, 283, 287 (1950).
[2]) F. M. Page, *Trans.Faraday.Soc.*, **49**, 1033 (1953).

Metoda curgerii continue[1]) nu necesită urmărirea rapidă a reacției. Ea se pretează pentru studiul reacțiilor cu $t_{1/2}$ cuprins între 10^{-1} și 10^{-3} s. Schema de principiu a unei astfel de instalații este prezentată în figura XXI—4.

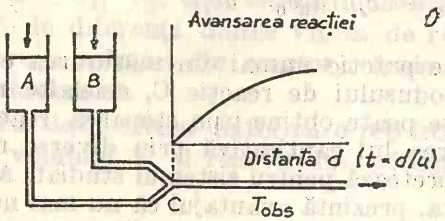


Fig. XXI — 4. — Principiul metodei curgerii continue.

Prin această metodă curba cinetică nu rezultă ca variația concentrației funcție de timp ca într-un sistem „închis", ci din determinarea concentrației în diferite puncte ale tubului de observație T_{obs} într-un sistem staționar „deschis".

Într-adevăr, cum viteza volumară de curgere $u = v/t = sl/t$, în care s este secțiunea tubului de observație și l lungimea lui, timpul de reacție rezultă imediat din raportul:

$$t = \frac{s\,l}{u}. \qquad \text{(XXI, 2—1)}$$

Pentru observație pot servi diverse metode sensibile în raport cu sistemul de studiat, cum ar fi spectrofotometria, conductometria sau metoda termică[2]) (prin folosirea termocuplului), deci așa cum s-a menționat nu sînt metode rapide de urmărire.

Dacă spre exemplu, ne referim la o reacție de ordinul I urmărită prin măsurarea absorbanței, atunci constanta de viteză rezultă din:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A_t} = \frac{u}{sl} \ln \frac{A_0}{A}. \qquad \text{(XXI, 2—2)}$$

Cum u și s sînt mărimi constante, timpul de reacție depinde de distanța l dintre camera de amestecare și punctul de observație de pe tub.

Procedîndu-se la măsurări în diferite puncte ale tubului de observație, se verifică valoarea constantei de viteză. Cu cît viteza reacției care se măsoară este mai mare, cu atît viteza volumară de curgere u trebuie să fie mai mare, iar secțiunea s a tubului mai mică.

Metoda are avantajul că poate fi adaptată pentru studiul speciilor intermediare, spre exemplu în reacțiile enzimatice prin tehnica recirculării[3]), folosind pe lîngă metodele uzuale tehnica RES și a susceptibilității magnetice.

---

[1]) H. Hartridge, F. J. Roughton., *Proc.Roy.Soc.*, A **104**, 376 (1923).

[2]) F. R. J. Roughton, în. „Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions", Ed. S. L. Friess, E. S. Lewis, A. Weissberger, New York, London, 1963, p. 758.

[3]) B. Chance, *Disc. Faraday Soc.*, **17**, 123 (1954).

Un dezavantaj esențial al acestei metode este consumul relativ mare de soluții deci o metodă costisitoare pentru anumite sisteme, la care se încadrează desigur substanțele de interes biologic.

Metoda curgerii stopate, spre deosebire de prima, necesită neapărat și o tehnică rapidă de urmărire. Dispozitivul de amestecare este mai perfecționat, deziderat absolut necesar, viteza de amestecare fiind cea care limitează posibilitatea de a urmări reacții mai rapide. Principiul metodei constă, așa cum o arată și numele, în a stopa curgerea și a urmări curba cinetică ca la un sistem static printr-o metodă rapidă adecvată, mai frecvent spectrofotometria. În figura XXI—5 este dată schema de principiu

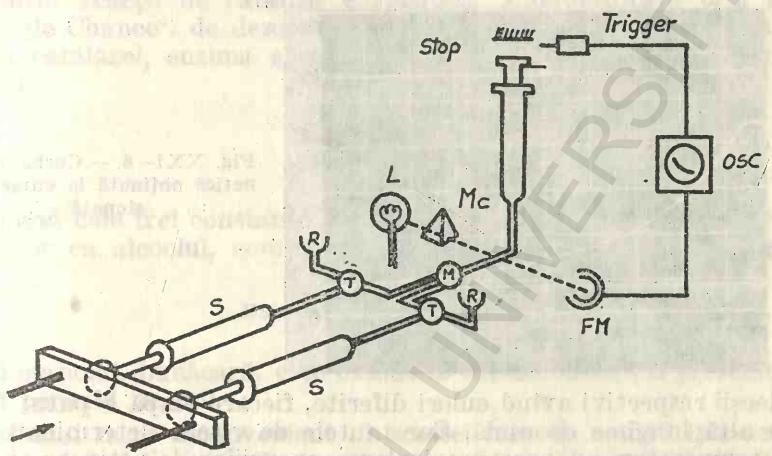


Fig. XXI—5. — Schema unei instalații de curgere stopată.

a unei instalații de curgere stopată, elaborată în prima variantă de către Gibson[1]). Curgerea este stopată brusc cu ajutorul unei a treia seringi din instalație cînd soluția rămîne pentru o fracțiune de timp de 1—2 milisecunde liniștită, interval în care se poate urmări reacția pe ecranul osciloscopului. Aceasta grație faptului că printr-un contact electric de la seringă de stopare este amorsată baza de timp a osciloscopului pe ecranul căruia se poate urmări variația semnalului, adică a transmitanței soluției în care are loc reacția. Curba cinetică care se obține are aspectul din figura XXI—6. Diviziunile centimetrice de pe ecranul osciloscopului se etalonează în prealabil în transmitanță procentuală. Măsurîndu-se distanțele l_0, respectiv l ale punctelor de pe curba cinetică, evaluate în transmitanță, se trece la valorile corespunzătoare de absorbanță; acestea fiind direct proporționale cu concentrațiile, se folosesc la calcularea constantei de viteză după procedeele obișnuite.

---

[1]) Q. H. Gibson, *J.Physiol.*, **117**, 49 P (1952); *Discuss.Faraday.Soc.*, **17**, 137 (1954); *J.Physiol.*, **134**, 112 (1956).

Față de curgerea continuă, curgerea stopată asigură un consum mai rațional de soluție. Cu această metodă se pot studia reacții foarte variate. Astfel, disocierea complecșilor[1-3]) care are loc în trepte. O exemplificăm prin:

$$Ni(en)_3^{++} + 2H_3O^+ \rightarrow Ni(en)_2(H_2O)_2^{++} + en\,H_2^{++} \quad (XXI, 2-3)$$

$$Ni(en)_2(H_2O)_2^{++} + 2H_3O^+ \rightarrow Ni(en)(H_2O)_4^{++} + en\,H_2^{++} \quad (XXI, 2-4)$$

$$Ni(en)(H_2O)_4^{++} + 2H_3O^+ \rightarrow Ni(H_2O)_6^{++} + enH_2^{++} \quad (XXI, 2-5)$$

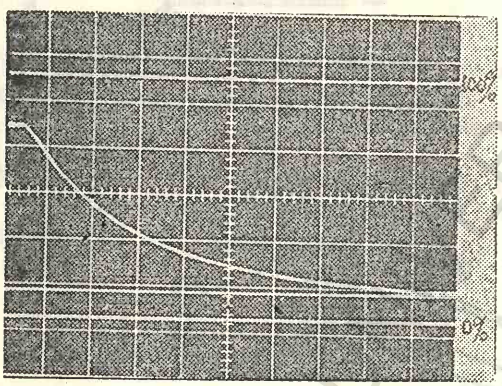


Fig. XXI—6. — Curbă cinetică obținută la curgere stopată.

Complecșii respectivi având culori diferite, fiecare etapă a putut fi urmărită la altă lungime de undă. Constantele de viteză determinate pentru cîteva temperaturi au permis calcularea energiilor de activare și a coeficienților preexponențiali prezentați în tabloul XXI—1.

TABLOUL XXI—1

Complecșii	$K_{25°}$, s^{-1}	E, kcal/mol	$\lg A, s^{-1}$
$Ni(en)_3^{++}$	86,6	18,0	15,2
$Ni(en)_2(H_2O)_2^{++}$	5,2	19,8	15,3
$Ni(en)(H_2O)^{++}$	0,145	20,5	14,3
$Ni(bn)_3^{++}$	8,25	14,6	11,6
$Ni(bn)_2(H_2O)_2^{++}$	0,257	16,1	11,2
$Ni(bn)(H_2O)_4^{++}$	0,020	18,4	11,8

Se vede că în serie indiferent că este vorba de etilendiamină sau butilendiamină energiile de activare cresc în ordinea în care scad constantele de viteză, ele referindu-se la schimbul ligandului cu moleculele de solvent.

---

[1]) A. K. S. Ahmed, R. G., Wilkins, *J.Chem.Soc.*, 2901 (1960).
[2]) G. A. Medson, R. G. Wilkins, *J.Chem.Soc.*, 4208 (1962).
[3]) R. G. Wilkins, *Quart.Rev.Chem.Soc.*, **16**, 4 (1962).

Foarte multe reacții cu transfer de electron cu constante de viteze cuprinse între 10^3—10^7 $M^{-1} \cdot s^{-1}$ au fost studiate prin această metodă. Sînt în primul rînd de citat lucrările lui Sutin[1-3]) și colaboratorii. Din datele obținute se observă o tendință de creștere a vitezei cu variația energiei libere a reacției, ΔG^0 măsurată ca diferența potențialelor redox standard ale reactanților. Astfel, pentru o serie de reacții dintre ionul Fe^{++} și diverși complecși de Fe (III) cu sarcină pozitivă s-a găsit variația practic liniară între $\Delta \overset{*}{G}$ și ΔG^0, cum era de așteptat din teoria reacțiilor cu transfer de electron după Marcus (cap. XXII—2).

De o deosebită utilitate s-a dovedit a fi această metodă pentru studiul multor reacții de cataliză enzimatică. Exemplificăm prin reacția studiată de Chance[4]) de descompunere a apei oxigenate, substratul S, în prezența catalazei, enzima specifică E. El a putut confirma următorul mecanism:

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_3} Pr + E \qquad \text{(XXI, 2—6)}$$

determinînd cele trei constante de viteză și a mai dovedit că în prezența unui donor ca alcoolul, complexul ES poate fi captat în altă reacție:

$$ES + AH_2 \xrightarrow{k_4} E + SH_2 + A \qquad \text{(XXI, 2—7)}$$

astfel că etanolul, bunăoară, este oxidat la acetaldehidă (în prezența catalazei) și peroxid de etil.

Cel mai mare inconvenient al acestei metode constă într-aceea că din cauza vitezei limitate de amestecare, nu pot fi urmărite reacțiile cu un $t_{1/2} < 10^{-3}$s.

Acest neajuns a fost înlăturat prin elaborarea unei alte categorii de metode care renunță la principiul amestecării prealabile a reactanților.

Pentru rezolvarea practică a acestei probleme, au servit două principii:

a) Sistemul reactant este în mod continuu deranjat printr-un proces fizic. Ca rezultat se instaurează o stare staționară între reacția chimică și procesul fizic. Cînd viteza procesului fizic este cunoscută se poate deduce viteza reacției chimice. În această categorie intră metodele denumite de „concurență" care nu trebuie însă confundate cu metodele competitive aplicabile unui sistem de reacții paralele.

Într-un fel oarecare și metoda de curgere mai înainte prezentată s-ar putea încadra la acest principiu: concurența dintre procesul de transport prin curgere și reacția chimică, ce se soldează cu instaurarea unui regim staționar. Un alt exemplu de acest gen îl oferă concurența dintre

---

[1]) N. Sutin, B. M. Gordon, *J.Am.Chem.Soc.*, **83**, 70(1961).

[2]) M. H. Ford-Smith, N. Sutin, ibid., p. 1830.

[3]) B. M. Gordon, L. L. Williams, N. Sutin, ibid., p. 2061.

[4]) B. Chance, *Disc.Faraday.Soc.*, **17**, 123 (1954).

formarea unui ion reductibil și difuzia sa la catod[1,2]), ceea ce a făcut posibilă folosirea metodei polarografice pentru studiul reacțiilor rapide.

Tot din această categorie de metode de concurență fac parte rezonanța electronică de spin și rezonanța magnetică nucleară cu ajutorul cărora se pot urmări reacții rapide în soluție, deoarece după cum se știe lărgimea unei linii de rezonanță este corelată cu durata vieții speciei de cercetat. Astfel, rezonanța magnetică protonică este îndeobște potrivită ca metodă pentru studiul reacțiilor acizilor și bazelor.

b) Reacția chimică care se găsește deja într-o stare de echilibru static sau staționar, este scoasă din această stare printr-o perturbare externă care deplasează echilibrul. După încetarea perturbării sistemul se rearanjează rapid către starea de echilibru, parcurs cepoate fi urmărit experimental prin așa-numitele metode de perturbare.

2.2. METODE DE RELAXARE CHIMICĂ

Din această categorie fac parte metodele de perturbare elaborate de Manfred Eigen[3]) (laureat al premiului Nobel pentru Chimie 1976) și Léo de Maeyer.

Practic perturbarea externă trebuie să fie foarte rapidă, cu mult mai rapidă decît reacția care se urmărește. Funcție de metoda aplicată această perturbare are loc într-un interval de 10^{-4}—10^{-9} s, de aceea ele permit studiul cinetic al reacțiilor cu un $t_{1/2}$ între 10^{-3}—10^{-8} s, extinzînd aproape cu cinci ordine de mărime domeniul de timp pentru studiul reacțiilor rapide, față de metodele de curgere.

Parametrul extern perturbat poate fi orice parametru fizic de care depinde echilibrul chimic și anume: presiune a, pentru reacțiile ce decurg cu schimbare de volum (saltul de presiune), temperatura (salt de temperatură) indicată pentru procesele caracterizate de o căldură de reacție semnificativă, cîmpul electric (saltul de cîmp electric) pentru reacțiile la care poate fi variat numărul de ioni sau momentul de dipol. După încetarea perturbării se urmărește pe ecranul osciloscopului curba cinetică care oglindește trecerea sistemului către concentrațiile de echilibru. De aceea aceste trei metode se mai numesc metode de trecere sau tranziente. În mod uzual se urmărește variația concentrațiilor prin variația absorbanței sau conductanței soluției.

O altă serie de metode de relaxare cunoscute sub denumirea de metode staționare, realizează o perturbare periodică a echilibrului chimic. Astfel, cu ajutorul ultrasunetelor se poate obține o perturbare periodică de presiune; măsurarea absorbției undelor de către soluție ca o funcție de frecvența acestora permite, conform teoriei, determinarea vitezei de reacție.

---

[1]) R. Brdicka, *Z.Elektrochem.*, **64**, 16 (1960).

[2]) J. Koryta, *Z.Elektrochem.*, **64**, 23 (1960); *Z. Elektrochem*, **64**, 45 (1960).

[3]) M. Eigen, L. De Maeyer, „Investigation of Rates and Mechanism of Reactions", Ed. S. L. Friess, E. S. Lewis, A. Weissberger, New York, London, vol. III, Part. II, 1963, p. 895.

Atît metodele tranziente cît și cele staționare sînt metode de perturbare slabă (în sensul că echilibrul chimic nu este deplasat departe de cel inițial, dinaintea perturbării), ceea ce reprezintă o condiție cerută de considerații teoretice.

Într-un fel oarecare metodele de relaxare chimică, deși au permis extinderea scalei de timp pentru studiul cinetic al reacțiilor rapide, sînt îngrădite de faptul că se pot aplica numai reacțiilor de echilibru (dar se pretează și pentru reacțiile al căror echilibru este deplasat pînă la un raport molar de circa 10^{-8}). Aceste metode oferă însă posibilitatea studierii reacțiilor complexe care decurg în mai multe etape, putîndu-se evalua constantele de viteză ale fiecărei trepte.

Dintre metodele de relaxare chimică vom descrie doar saltul de temperatură. Schimbarea parametrului extern de perturbare la celelalte metode transiente, nu schimbă principial nimic din considerentele de mai jos.

Fie reacția de echilibru:

$$A + B \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} C \qquad \text{(XXI, 2—8)}$$

Pentru înțelegerea problemei să presupunem mai întîi că este vorba de o reacție obișnuită studiată la două temperaturi diferite, pentru care s-au obținut curbele cinetice din figura XXI—7.

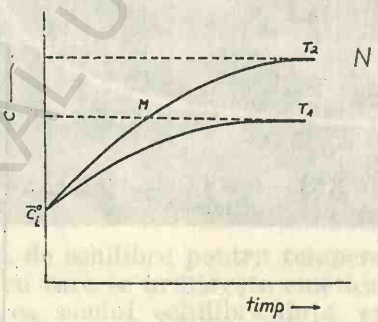


Fig. XXI—7. — Curbele cinetice a unei reacții efectuată la două temperaturi diferite.

Pentru temperatura $T_2 > T_1$ reacția este evident împinsă mai departe atingîndu-se echilibrul pentru valori mai mari ale concentrației lui C. Dacă sistemul reactant ajuns pe palierul final, corespunzător concentrației de echilibru la temperatura T_1, ar fi brusc încălzit la temperatura T_2, concentrația de echilibru a lui C de pe izoterma T_1 își găsește corespondent pe izoterma T_2 în punctul M. Aceasta arată că sistemul reactant va trebui să evolueze pe izoterma cinetică T_2 între punctele M și N pînă ce concentrația produsului final C va atinge valoarea de echilibru corespunzătoare noii temperaturi. Sistemul nu-și poate schimba concentrația de echilibru, concomitent cu creșterea bruscă a temperaturii de la T_1 la T_2. El răspunde cu oarecare întîrziere față de factorul perturbator al echilibrului, în acest caz temperatura, relaxînd către noua stare de echilibru.

De aceea, în experimentele de salt de temperatură după schimbarea bruscă a temperaturii ($10^{-6} - 10^{-7}$ s), ceea ce se urmărește pe ecranul osciloscopului este curba de relaxare de la punctul M spre N. Raționamentul rămîne identic dacă ne referim la unul din reactanții care se consumă în reacție, singura deosebire fiind numai alura curbei, în acest caz descrescătoare.

Aceasta înseamnă că o instalație de salt de temperatură comportă două părți: de realizare a creșterii rapide a temeraturii în vasul de reacție și de urmărire printr-o metodă rapidă (de obicei spectrofotometrică) a curbei de relaxare chimică. În figura XXI—8 este redată schema de principiu a unei astfel de instalații (vezi pentru detalii[1])).

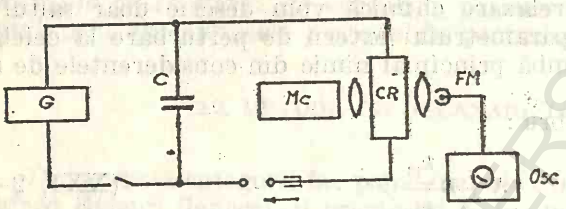


Fig. XXI—8. — Schema de principiu a instalației de relaxare chimică pentru metoda saltului de temperatură.

Celula de reacție CR, este prevăzută cu doi electrozi din Pt sau Au, între care se găsește soluția cu sistemul reactant; perpendicular pe direcția electrozilor sînt practicate două ferestre de cuarț pentru ca soluția să poată fi traversată de un fascicul de lumină pentru măsurători de absorbanță (fig. XXI—9).

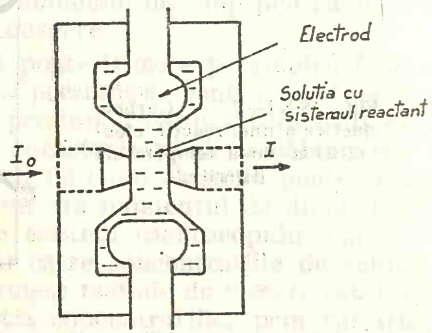


Fig. XXI — 9. — Celula de reacție.

Creșterea bruscă a temperaturii soluției se realizează printr-o descărcare electrică între electrozii celulei de reacție, prin descărcarea unui condensator C de înaltă tensiune în prealabil încărcat de la un generator de înaltă tensiune G. În celula de reacție se realizează rapid o creștere de cîteva pînă la maximum zece grade, care perturbă echilibrul chimic inițial. Concomitent cu descărcarea este amorsată și baza de timp a osciloscopului. Sistemul tinde să-și modifice concentrațiile în concordanță cu echilibrul caracteristic pentru noua temperatură. Aceasta se urmărește pe ecranul osciloscopului ca variația absorbanței soluției prin care trece un fascicul de lumină monocromatică de la o sursă de lumină. Dintr-un astfel de experiment se înregistrează pe ecranul osciloscopului curba de

[1]) T. Oncescu, *St.cerc.chimie*, **21**, 881 (1973).

relaxare chimică, din a cărei prelucrare se obține așa-numitul timp de relaxare chimică τ adică „timpul de întîrziere" între momentul schimbării bruște a temperaturii și cel al atingerii echilibrului care corespunde noii temperaturi T_2.

Metoda saltului de temperatură pleacă de la considerația că orice reacție chimică se caracterizează printr-o variație finită a entalpiei standard ΔH^0 corelată cu variația constantei de echilibru a reacției cu temperatura, conform ecuației lui Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \qquad \text{(XXI, 2—9)}$$

Dat fiind că saltul de temperatură nu poate depăși 10°C, reacțiile indicate pentru a fi studiate prin această metodă sînt cele a căror poziție de echilibru este suficient de sensibilă la schimbarea temperaturii.

Curba de relaxare este o exponențială, așa cum se vede din figura XXI—10.

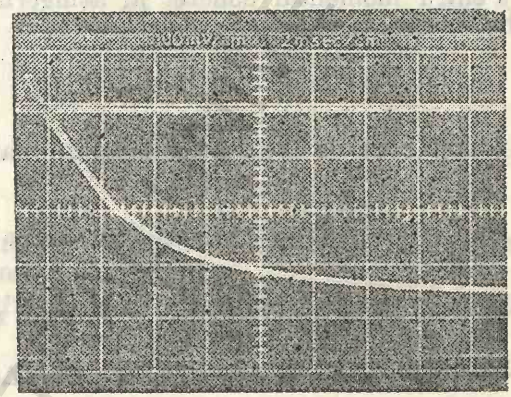


Fig. XXI — 10. — Curba de relaxare chimică.

Să notăm prin $\bar{c}_i^0$ concentrația de echilibru pentru temperatura inițială a componentului i, în raport cu care se urmărește cinetica reacției. Fie $\bar{c}_i$ concentrația lui la atingerea noului echilibru după executarea saltului de temperatură. Orice alt punct de pe curba de relaxare corespunde unei concentrații curente c_i.

Aceste concentrații sînt corelate între ele prin expresiile:

$$\bar{c}_i - c_i = \Delta c_i, \qquad \text{(XXI, 2—10)}$$

$$\bar{c}_i - \bar{c}_i^0 = \Delta c_i^0, \qquad \text{(XXI, 2—10')}$$

în care Δc_i reprezintă depărtarea față de echilibrul final.

Timpul de relaxare chimică τ și corelat cu acesta cele două constante de viteză k_{12} și k_{21} rezultă imediat din cinetica formală clasică. Astfel, viteza de reacție a procesului considerat se poate scrie:

$$\frac{dc_C}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k_{12}c_A c_B - k_{21}c_C, \qquad \text{(XXI, 2—11)}$$

expresie în care înlocuind concentrațiile curente cu expresia (XXI, 2—10) rezultă:

$$\frac{d(\bar{c}_C - \Delta c_C)}{dt} = k_{12}(\bar{c}_A - \Delta c_A)(\bar{c}_B - \Delta c_B) - k_{21}(\bar{c}_C - \Delta c_C). \quad \text{(XXI, 2—12)}$$

În continuare,

$$\frac{d\bar{c}_C}{dt} - \frac{d\Delta c_C}{dt} = k_{12}(\bar{c}_A\bar{c}_B - \bar{c}_A\,\Delta c_B - \bar{c}_B\,\Delta c_A + \Delta c_A\Delta c_B) - k_{21}\bar{c}_C + k_{21}\,\Delta c_C, \quad \text{(XXI, 2—13)}$$

n care $\bar{c}_C$ fiind o constantă, $d\bar{c}_C/dt = 0$.

Întrucît perturbarea este slabă și Δc_i are în general o valoare mică, produsul $\Delta c_A\,\Delta c_B$ este neglijabil față de ceilalți termeni din paranteză.

Pentru momentul concret al atingerii echilibrului final, $\Delta c_i = 0$, astfel că relația (XXI, 2—13) devine:

$$k_{12}\bar{c}_A\bar{c}_B = k_{21}\bar{c}_C. \quad \text{(XXI, 2—14)}$$

Ținînd cont de această egalitate în relația (XXI, 2—13) se obține:

$$-\frac{d\Delta c_C}{dt} = -k_{12}\,\bar{c}_A\,\Delta c_B - k_{12}\,\bar{c}_B\,\Delta c_A + k_{21}\,\Delta c_C. \quad \text{(XXI, 2—15)}$$

Cum însă din stoechiometria reacției rezultă:

$$\Delta c_C = -\Delta c_A = -\Delta c_B,$$

ecuația (XXI, 2—15) se mai poate scrie:

$$-\frac{d\Delta\, c_C}{dt} = k_{12}\,\bar{c}_A\,\Delta c_C + k_{12}\bar{c}_B\,\Delta c_C + k_{21}\,\Delta c_C. \quad \text{(XXI, 2—16)}$$

sau încă

$$-\frac{d\Delta c_C}{dt} = [k_{12}(c_A + c_B) + k_{21}]\,\Delta c_C. \quad \text{(XXI, 2—17)}$$

Cum toate mărimile din paranteză sînt constante, ecuația (XXI, 2—17) capătă forma:

$$-\frac{d\,\Delta c_C}{dt} = k\Delta c_C, \quad \text{(XXI, 2—18)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care este expresia diferențială a exponențialei:

$$\Delta c_C = \Delta c_C^0 \, e^{-kt}, \qquad \text{(XXI, 2—19)}$$

adică a curbei de relaxare chimică.

Constanta k de la exponent trebuie să aibă dimensiuni de timp reciproc, $1/\tau$, astfel că ecuația (XXI, 2—18) se mai scrie:

$$-\frac{d\Delta c_C}{dt} = \frac{1}{\tau}\Delta c_C, \qquad \text{(XXI, 2—20)}$$

o ecuație diferențială liniară și omogenă care arată că viteza de micșorare a lui Δc_C (deci de apropiere de noul echilibru) este proporțională cu Δc_C, adică cu depărtarea față de concentrația echilibrului final.

Corespunzător, și ecuația (XXI, 2—19) devine:

$$\Delta c_C = \Delta c_C^0 \, e^{-t/\tau}. \qquad \text{(XXI, 2—21)}$$

Se vede că pentru $t = \tau$

$$\Delta c_C = \frac{\Delta c_C^0}{e}, \qquad \text{(XXI, 2—22)}$$

deci timpul de relaxare chimică τ se definește drept timpul necesar pentru ca Δc_C să ajungă la valoarea $1/e$ din Δc_C^0.

Acum apare și semnificația parantezei din ecuația (XXI, 2—17)

$$\tau^{-1} = k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21}, \qquad \text{(XXI, 2—23)}$$

ecuație care servește pentru evaluarea constantelor de viteză k_{12} și k_{21} cu ajutorul timpului de relaxare chimică τ.

Cel mai bine valoarea lui τ rezultă din liniarizarea ecuației (XXI, 2—21).

$$\ln \Delta c_C = \ln \Delta c_C^0 - \frac{t}{\tau} \qquad \text{(XXI, 2—24)}$$

prin reprezentarea ei grafică în sistemul $\ln \Delta c_C - t$ ca pantă a dreptei care se obține. Practic se execută cîteva experimente de salt de temperatură cu soluții preparate din reactanții A și B, astfel că suma $\bar{c}_A + \bar{c}_B$ să varieze, obținîndu-se pe ecranul osciloscopului cîte o curbă de relaxare pentru fiecare probă. Acestea se fotografiază și se măsoară distanțele Δc_C pentru diferiți timpi pe curba de relaxare, necesare la reprezentarea grafică a ec. (XXI, 2—24). Valorile timpilor de relaxare astfel determinați se reprezintă grafic funcție de suma $(\bar{c}_A + \bar{c}_B)$ în baza relației (XXI, 2—23),

ca în figura XXI—11. Din panta dreptei rezultă constanta de viteză a procesului direct k_{12}, iar din ordonata la origine, constanta de viteză a reacției inverse. Aceste valori determinate, permit calcularea constantei de echilibru $K_{12} = k_{12}/k_{21}$ pentru temperatura realizată după salt.

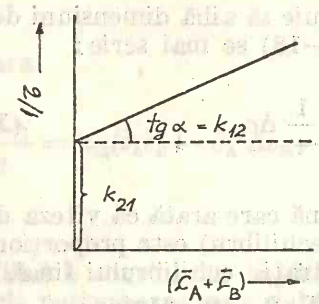


Fig. XXI—11. — Evaluarea grafică a constantelor de viteză k_{12} și k_{21}.

În tabloul XXI—2 sînt redate expresiile timpului de relaxare chimică pentru diverse tipuri de reacție, ce decurg într-o singură etapă.

TABLOUL XXI—2

Timpi de reacții rapide și timpul corespunzător de relaxare chimică

1) $A \rightleftarrows B$	$\tau^{-1} = k_{12} + k_{21}$
2) $A + B \rightleftarrows C$	$\tau^{-1} = k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21}$
3) $A + B \rightleftarrows C$ B = tampon, deci $\Delta c_B = 0$	$\tau^{-1} = k_{12}\bar{c}_B + k_{21}$
4) $A + C \rightleftarrows B + C$ C = catalizator	$\tau^{-1} = k_{12}\bar{c}_C + k_{21}\bar{c}_C$
5) $2A \rightleftarrows A_2$	$\tau^{-1} = 4k_{12}\bar{c}_A + k_{21}$
6) $A + B \rightleftarrows C + D$	$\tau^{-1} = k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21}(\bar{c}_C + \bar{c}_D)$
7) $A + B + C \rightleftarrows D$	$\tau^{-1} = k_{12}(\bar{c}_A\bar{c}_B + \bar{c}_A\bar{c}_C + \bar{c}_B\bar{c}_C) + k_{21}$

Într-o reacție complexă formată din mai multe astfel de etape elementare există posibilitatea evaluării separate a fiecărui timp de relaxare, după modul descris mai sus, dacă există diferențe de un ordin de mărime de la unul la celălalt. Altfel apar interferențe pentru care teoria oferă soluții de tratare prin departajarea acestor timpi de relaxare dacă diferă de cîteva ori unul față de celălalt. Programele de calcul scrise în acest scop asigură acuratețea cerută în asemenea situații.

Metodele de relaxare chimică oferă în ultimă instanță posibilitatea de descifrare a mecanismelor reacțiilor complexe dintre cele mai variate. Astfel sînt reacțiile de formare a combinațiilor complexe cu ioni

metalici[1-6]), reacțiile cu transfer de proton[7-8]), reacțiile cu transfer de electron[9-10]), reacțiile de hidroliză[11-14]) și variate reacții în medii biologice[15-20]).

Pentru diferite tipuri de sisteme complexe apte de a fi studiate prin relaxare chimică, cartea lui Czerlinski[21]) și Bernasconi[22]) oferă un bogat material teoretic.

Tot metode de perturbare, dar de perturbare puternică, cu deplasarea aproape totală a echilibrului, sînt considerate fotoliza fulger și radioliza în puls, care urmăresc în mod curent cinetica proceselor cu $t_{1/2}$ de ordinul microsecundelor. Perturbarea se realizează în primul caz cu ajutorul unui fulger de mare intensitate luminoasă cu radiații din vizibil și ultraviolet obținut prin descărcarea într-un tub cu gaz. Este necesară în acest caz prezența unor molecule fotochimic active. Tehnicile perfecționate folosind fotoliza fulger cu laser au dat posibilitatea cercetării unor procese și mai rapide, cu $t_{1/2}$ $10^{-8} - 10^{-9}$ s. În ambele cazuri, curba cinetică se obține pe ecranul unui osciloscop; în plus, aceste specii intermediare implicate în reacție pot fi caracterizate și din punct de vedere spectroscopic prin spectrul lor de absorbție care se înregistrează pe placa unui spectrograf. Tehnici și mai moderne care folosesc laserul pulsat de tip Q, extind studiile cinetice pînă în domeniul picosecundelor al proceselor de relaxare vibrațională. Tehnica radiolizei în puls este similară fotolizei fulger cu deosebirea că, perturbarea sistemului se efectuează cu un puls de electroni. Aceste două metode vor fi însă descrise in extenso în volumele de fotochimie, respectiv radiochimie.

---

[1]) G. Czerlinski, H. Diebler, M. Eigen, *Z.phys.Chem.(Frankfurt/M)*, **19**, 246 (1959)

[2]) M. Eigen, *Pure Appl.Chem.*, **6**, 97 (1963).

[3]) G. E. Hammes, M. L. Morrel, *J.Am.Chem.Soc.*, **86**, 1497 (1964).

[4]) M. Eigen, R. G. Wilkins, „Mechanism of Inorganic Reactions", „Adv. Chemistry", Series 49, 1963, p. 55.

[5]) D. W.Margerum, H. M. Rosen, *J.Am.Chem.Soc.*, **89**, 1088 (1967).

[6]) T. Oncescu, M. Eigen, *Rev. Roumaine.Chim.*, **4**, 1(1971).

[7]) M. Eigen, G. E. Hammes, *J.Am.Chem.Soc.*, **82**, 5951 (1965).

[8]) M. Eigen, *Angew.Chem.Intern.Ed.*, **3**, 1(1964).

[9]) H. Diebler, M. Eigen, P. Mathies, *Z.Electrochem.*, **65**, 634 (1961).

[10]) J. Halpern, R. J. Legare, R. Lumry, *J.Am.Chem.Soc.*, **85**, 680 (1963).

[11]) P. Brumen, F. P. Kilian, H. Rueppel, *Z.Naturforsch.*, **20b**, 915 (1965).

[12]) M. Eigen, K. Kustin, *J.Am.Chem.Soc.*, **84**, 1355 (1962).

[13]) M. Eigen, W. Kruse, *Z.Naturforsch.*, **18 b**, 857 (1963).

[14]) H. Diebler, M. Eigen, G. Ilgenfritz, G. Maass, R. Winkler, *Pure.Appl.Chem.*, **20**, 99 (1969).

[15]) F. Cramer, W. Saenger, H.Ch.Spatz, *J.Am.Chem.Soc.*, **89**, 14 (1967).

[16]) D. N. Hague, M. Eigen, *Trans.Faraday Soc.*, **62**, 1236 (1966).

[17]) K. Kirschner, M. Eigen, R. Bittman, B. Voigt, *Proc.Natl.Acad.Sci. U.S.*, **56**,1661 (1966).

[18]) M. Eigen, G. G. Hammes, „Advamces in Enzymology", New York, vol. 25,1963, p. 1.

[19]) D. M. Chapman, P. R. Schimmel, *J.Biol.Chem.*, **243**, 3771 (1968).

[20]) D. N. Hague, J. S. Henshaw, V. A. John, M. J. Pooley, P. B. Chock, *Nature*, **229**, 190 (1971).

[21]) G. H. Czerlinski, „Chemical Relaxation", London, New York, 1966.

[22]) C. F. Bernasconi „Relaxation Kinetics", New York. San Francisco, London, 1976.

Metodele de care se dispune astăzi pentru studiul cinetic al reacțiilor rapide sînt ilustrate sugestiv în figura XXI—12, raportate la scara de timp pe care o acoperă.

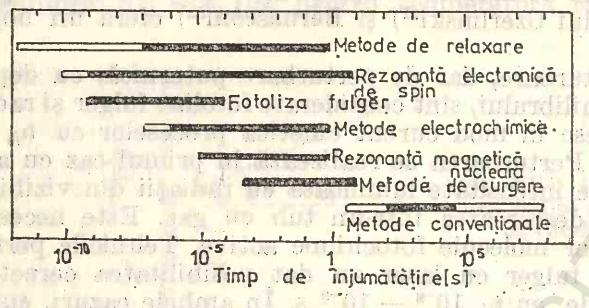


Fig. XXI—12. — Domeniul de timp al aplicării diverselor metode pentru cinetica reacțiilor rapide.

Departe însă de a se putea prezenta într-un singur capitol toate tehnicile pentru studiul cinetic al reacțiilor rapide și ultrarapide, cu implicațiile lor teoretice, mai ales astăzi cînd s-au elaborat și metode combinate: salt de temperatură cu curgere stopată, fotoliză fulger cu rezonanță electronică de spin etc.

În plus, nici la Secțiunea I nu s-au putut aborda reacțiile rapide în fază gazoasă cum sînt reacțiile la care participă atomii și radicalii, cu tehnici proprii de investigație ca: metoda tuburilor în curgere, metoda tuburilor de șoc, spectroscopia de masă cu timp de zbor etc.

Dacă ar mai fi de adăugat și reacțiile rapide ce pot avea loc în fază eterogenă, rezultă oportunitatea unui volum consacrat teoriei și metodelor experimentale pentru cinetica reacțiilor rapide și ultrarapide, titlu absent din literatura română de specialitate.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXII

CINETICA ŞI MECANISMUL REACŢIILOR COMPLEXE

În cele mai multe reacţii chimice, reactanţii nu conduc direct la produşii finali printr-un proces elementar ci necesită o serie de etape care implică specii intermediare mai mult sau mai puţin stabile. Reacţia are deci un caracter complex. Aceşti intermediari nu figurează însă în ecuaţia stoechiometrică a reacţiei. De aceea nu este de mirare că ecuaţia cinetică găsită experimental, de multe ori nu se potriveşte cu cea cerută de ecuaţia stoechiometrică. Uneori, ecuaţia de viteză nu conţine nici măcar concentraţia tuturor produşilor iniţiali (spre ex. a catalizatorilor). Alteori, găsim în expresia ei concentraţia unui produs final de reacţie. Aşadar, reacţiile complexe, din punctul de vedere al cineticii formale pot să nu verifice relaţiile simple care dau dependenţa de timp ci să asculte de ecuaţii mult mai complicate.

În general, nepotrivirea dintre stoechiometria unei reacţii şi ecuaţia de viteză poate servi drept criteriu pentru a considera o reacţie ca fiind complexă, dar reversul nu este valabil; într-adevăr, există suficient de multe reacţii ce decurg cu un mecanism complicat şi totuşi urmează ecuaţia de însumare a legilor de timp caracteristice proceselor implicate.

Este practic imposibil a stabili pentru reacţiile ce decurg cu mecanisme complexe o clasificare necriticabilă. În orice caz amintim încercarea de a le cuprinde în două mari clase: reacţii heterolitice şi homolitice.

Evident, fiecăreia dintre acestea îi revin tipuri de reacţii foarte variate. Reacţiile care decurg printr-un mecanism heterolitic sînt de fapt cele mai numeroase reacţii din soluţie. Ele trebuie privite în contextul corelaţiei dintre reactivitatea moleculelor şi proprietăţile mediului în care se desfăşoară. De aceea, în această categorie intră reacţiile de solvoliză ale halogenurilor de alchil, reacţiile Menshutkin, substituţia nucleofilă la carbonul grupării carbonil, adiţia nucleofilă, reacţiile cu transfer de monoelectron etc.

Studiile privitoare la mecanismul homolitic al reacţiilor complexe sînt de dată mai recentă, mai ales că multă vreme s-a crezut că efectul de solvent în asemenea cazuri este neglijabil. Lucrările cele mai noi arată însă că solvatarea trebuie luată în consideraţie şi la reacţiile la care participă radicali liberi. În orice caz progresele în această direcţie se datoresc metodelor fizice moderne de investigaţie care au permis detecţia directă a apariţiei şi dispariţiei radicalilor din sistemul considerat. În felul acesta a devenit posibilă determinarea constantelor de viteză a unor procese elementare în cadrul unei reacţii chimice complexe la care participă radicali. Pentru tratarea reacţiilor complexe homolitice, există în ultima vreme tendinţa de a împărţi efectele mediului în efecte de solvatare electrostatică şi efecte de solvatare datorate formării de complecşi slabi, donor-acceptor, între radical şi solvent.

Este totuși destul de artificială împărțirea reacțiilor complexe în acest mod, mai ales că studii relativ recente în care s-a utilizat tehnica radiospectroscopiei au arătat prezența unor etape radicalare în unele reacții care deveniseră exemple clasice de procese heterolitice.

De o deosebită utilitate pentru descifrarea mecanismelor de reacții complexe s-au dovedit tehnicile pentru studiul cinetic al reacțiilor rapide (cap. XXI).

În paragrafele următoare vor fi prezentate cîteva tipuri de reacții complexe cu discuțiile pe care le comportă mecanismele lor.

1. REACȚII DE SUBSTITUȚIE

O serie de reacții organice sau anorganice aparțin acestei clase de reacții care pot fi scrise sub forma cea mai generală astfel:

$$Y - Z + X \rightarrow Y - X + Z \qquad \text{(XXII, 1—1)}$$

Gruparea Z deplasată, părăsește molecula în favoarea reactantului X care îi ia locul formînd cu substratul o legătură de aceeași natură cu a lui Z. Astfel de reacții decurg de obicei în soluție printr-un mecanism heterolitic, cînd legătura chimică se rupe cu separări de sarcini. Aceste reacții pot fi:

I) de substituție nucleofilă (SN),

$$Y - Z + :X \rightarrow Y - X + :Z \qquad \text{(XXII, 1—2)}$$

cînd reactantul nucleofil X care donează electroni, atacă molecula YZ în punctul cu cea mai slabă densitate de electroni.

II) de substituție electrofilă (SE),

$$Y:Z + X \rightarrow Y:X + Z \qquad \text{(XXII, 1—3)}$$

cînd reactantul electrofil X avînd o orbitală de joasă energie vacantă, atacă molecula RX în punctul cu cea mai mare densitate de electroni.

Substituția nucleofilă poate avea loc conform clasificării lui Ingold[1]) printr-un mecanism de disociere (SN_1) sau de asociere (SN_2) și bineînțeles și în cadrul substituției electrofile se disting două mecanisme: monomolecular SE_1 și bimolecular SE_2. În cele ce urmează vom considera reacțiile de substituție nucleofilă.

Agentul nucleofil X este de obicei un anion, HO^-, RS^-, NC^- etc., dar mai poate fi și o moleculă neutră cu electroni neparticipanți ca R_2O, R_2S, R_3N etc., sau cu duble legături C = C precum și anumiți reducători anorganici ca Fe^{++} etc. Grupa Z care se substituie este în general capabilă de a forma anioni ca F^-, Cl^-, HSO_3^-, OH^-, $C_6H_5SO_3^-$ etc.

---

[1]) C. K. Ingold, „Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Ithaca, 1953.

1.1. CINETICA REACȚIILOR DE SUBSTITUȚIE NUCLEOFILĂ

I. *Reacții* SN_2. Reacțiile SN_2 se caracterizează printr un proces sincron de rupere și formare de legătură, într-o etapă unică. Astfel, pentru o reacție de tipul

$$RZ + X \xrightarrow{k_{SN_2}} RX + Z \qquad \text{(XXII, 1—4)}$$

viteza de reacție este ca la orice proces bimolecular, de ordinul unu în raport cu fiecare reactant:

$$-\frac{d[RZ]}{dt} = k_{SN_2}[RZ][X], \qquad \text{(XXII, 1—5)}$$

astfel că mărirea concentrației agentului nucleofil duce la creșterea vitezei de reacție.

Atacul nucleofilului, din motive de interacțiune electrostatică, se face din partea opusă legăturii C—Z adică

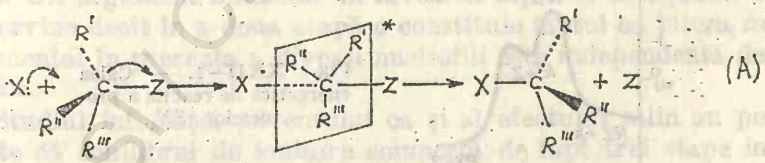
$$X^- \cdots\cdots C^{+\delta} - Z^{-\delta}$$

cînd se formează un complex activat cu structură bipolară cu un număr de coordinație mai mare decît al reactantului RZ:

$$X^{-\delta} \cdots\cdots \underset{|}{C}{}^{\nu+\delta} \cdots\cdots Z^{-\delta}$$

Ca o consecință stereochimică firească apare inversia configurației produsului X — R față de a reactantului R—Z. De aceea, dacă substratul este optic activ, rezultatul va fi o inversare a sensului de rotație a planului luminii polarizate.

În cazul concret al halogenurilor de alchil schema generală a procesului este:



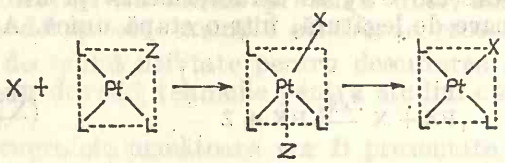
(A)

în care cele trei legături C—R′, C—R″, C—R‴ respinse de nucleofilul X, devin planare în starea de tranziție, apoi încetul cu încetul revin la configurația tetraedrică pe măsura îndepărtării lui Z. Pentru alte reacții, ca substituția complexului de Pt(II) plan pătratic:

$$PtL_3Z + X \rightarrow PtL_3X + Z \qquad \text{(XXII, 1—6)}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

starea de tranziție este o bipiramidă trigonală cu cele două grupe Z și X în poziții ecuatoriale după cum indică schema:



(B)

Un astfel de mecanism are ca rezultat menținerea configurației inițiale în produsul final, astfel că un complex izomer *trans* dă naștere unui produs *trans* și un izomer *cis* numai unui produs *cis*.

Așa cum se va vedea mai departe în exemplele concrete analizate, energia de activare a reacțiilor SN_2 este de obicei mai mică decît a celor SN_1, în schimb entropia de activare este sensibil mai negativă. Aceasta sugerează o ordonare în starea de tranziție care desigur este corelată și cu efectele de solvent.

II. *Reacții* SN_1. La reacțiile SN_1, spre deosebire de SN_2, procesul de rupere al legăturii R—Z și de formare al noii legături R—X se produce în două etape distincte. Ca atare, din prima etapă de rupere apare un intermediar de natură ionică, desigur solvatat, adesea posibil de pus experimental în evidență. Aceasta implică neapărat prezența moleculelor de solvent din cauză că energia de solvatare compensează în parte energia necesară pentru ruperea legăturii R—Z. Schema generală de reacție este deci:

$$R-Z \xrightarrow[\text{lent}]{k_{SN1}} R^+ + Z^- \xrightarrow[\text{rapid}]{X^-} R-X+Z^- \qquad \text{(XXII, 1—7)}$$

iar viteza de reacție care se măsoară este a procesului cel mai lent, determinant de viteză:

$$-\frac{d[R-Z]}{dt} = k_{SN1}[RZ]. \qquad \text{(XXII, 1—8)}$$

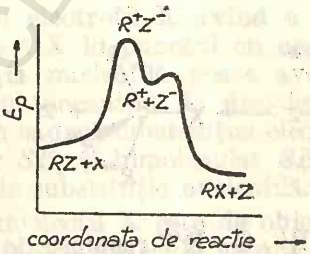
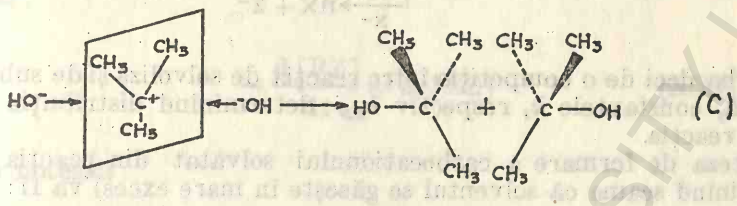


Fig. XXII—1. — Calea energetică de reacție a proceselor SN_1.

Ca atare în acest caz viteza de reacție este independentă de concentrația agentului nucleofil X. Fiind o reacție ce decurge în două etape va fi caracterizată de două stări de tranziție încît diagrama energiei potențiale va avea mersul din figura XXII—1.

Aceste reacții în general nu sînt stereospecifice și conduc la amestecuri racemice de izomeri cînd substratul RZ este optic activ. Intermediarul apărut din prima stare de tranziție, în speță carbanionul R^+ dacă ne referim la cazul concret al halogenurilor de alchil, are o configurație plană și nucleofilul îl poate ataca cu egală probabilitate din fiecare parte, așa cum se arată în schema următoare:



(C)

Dacă însă carbocationul R^+ nu are o stabilitate suficient de mare (deci are o viață relativ scurtă), atunci direcția de îndepărtare a lui Z^- nu mai este indiferentă agentului nucleofil X^- încît devine posibilă o conversie parțială de configurație, ca la mecanismul SN_2. De aceea, Hughes și Ingold ajung la concluzia că de fapt cele două mecanisme nu sînt decît două cazuri limită ale unor secvențe continue de mecanisme intermediare mixte.

Ingold și colab. [1]) au constatat că viteza scade în timpul desfășurării reacției ceea ce i-a condus la concluzia că prima etapă de ionizare trebuie să fie reversibilă; datorită concentrației crescînde de Z^-, carbanionul R^+ începe să se recombine, deci schema corectă de reacție pentru procesele SN_1 trebuie să fie:

$$R-Z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ Z^- \xrightarrow{X^-} RX + Z^- \qquad \text{(XXII, 1—9)}$$

Existența reacției inverse de recombinare din etapa determinantă de viteză poate fi pusă cinetic în evidență prin efectul de ion comun care deplasează echilibrul în favoarea reactantului nedisociat și scade viteza de reacție. Un argument hotărîtor în favoarea faptului că agentul nucleofil nu intervine decît în a doua etapă o constituie faptul că viteza măsurată experimental în prezența a diverși nucleofili este independentă de natura acestora.

Studiul influenței solventului ca și al efectului salin au permis să se arate că echilibrul de ionizare comportă de fapt trei etape implicînd formarea „perechii de ioni în contact" urmată de „perechea de ioni solvatată" și apoi de „ionii disociați" (XVI, 2—8).

În foarte multe cazuri s-a găsit experimental că reacțiile de substituție nucleofilă se încadrează între cele două tipuri SN_1 și SN_2 ceea ce

[1]) I. C. Bateman, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J.Chem.Soc.*, 960 și 974 (1940).

arată că cele două mecanisme decurg în paralel. Weiner și Sneen[1]) propun un model de reacții paralele SN_1 și SN_2, admițînd prezența „perechii de ioni" ca stare intermediară.

$$RZ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+Z^- \begin{cases} \xrightarrow[\text{solvoliză}]{k_s'} R^+(solv) + Z^- \\ \xrightarrow[X^-]{k_{SN}} RX + Z^- \end{cases}$$

Este vorba deci de o competiție între reacția de solvoliză și de substituția nucleofilă, constantele k_s respectiv k_{SN} determinînd distribuția produșilor de reacție.

Viteza de formare a carbocationului solvatat din reacția de solvoliză (ținînd seama că solventul se găsește în mare exces) va fi:

$$\frac{d[R^+(solv)]}{dt} = k_s'[R^+Z^-][solv] = k_s[R^+Z^-], \quad (XXII, 1-10)$$

Viteza de formare a produsului RX din reacția de substituție este:

$$\frac{d[RX]}{dt} = k_{SN}[R^+Z^-][X^-]. \quad (XXII, 1-11)$$

Viteza totală de reacție echivalentă cu viteza de dispariție a reactantului RZ este dată de suma acestora două:

$$-\frac{d[RZ]}{dt} = \frac{d[R^+(solv)]}{dt} + \frac{d[RX]}{dt} = (k_s + k_{SN}[X^-])[R^+Z^-]. \quad (XXII, 1-12$$

Pentru perechea de ioni R^+Z^- care reprezintă intermediarul, se poate aplica principiul staționarității astfel că:

$$\frac{d[R^+X^-]}{dt} = k_1[RZ]' - k_{-1}[R^+Z^-] - k_s[R^+Z^-] - k_{SN}[R^+Z^-][X^-] \equiv 0, \quad (XXII, 1-13)$$

$$[R^+Z^-](k_{-1} + k_s + k_{SN}[X^-]) = k_1[RZ], \quad (XXII, 1-14)$$

de unde

$$[R^+Z^-] = \frac{k_1[RZ]}{k_{-1} + k_s + k_{SN}[X^-]}, \quad (XXII, 1-15)$$

[1]) N. Weiner, R. A. Sneen, *J.Amer.Chem.Soc.*, **84**, 3599 (1962); ibid., **85**, 2181 (1963); **87**, 287 și 292 (1965).

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Introducînd această expresie în ec. (XXII, 1—12) se obţine:

$$-\frac{d[RZ]}{dt} = \frac{(k_s + k_{SN}[X^-])\, k_1 [RZ]}{k_{-1} + k_s + k_{SN}[X^-]} \qquad \text{(XXII, 1—16)}$$

sau încă:

$$-\frac{d[RZ]}{dt} = k_t [RZ] \qquad \text{(XXII, 1—17)}$$

dacă se notează:

$$\frac{(k_s + k_{SN}[X^-])\, k_1}{k_{-1} + k_s + k_{SN}[X^-]} = k_t. \qquad \text{(XXII, 1—18)}$$

În cazul în care lipseşte nucleofilul din sistem şi avem de-a face numai cu reacţia de solvoliză, k_t devine:

$$\underset{[X^-]=0}{k_t} = \frac{k_1 k_s}{k_{-1} + k_s}. \qquad \text{(XXII, 1—19)}$$

Raportul constantelor de viteză în prezenţa şi absenţa agentului nucleofil X^- conduce la:

$$\frac{k_t}{k_{t\,[X^-]=0}} = \frac{\dfrac{(k_s + k_{SN}[X^-])\, k_1}{k_{-1} + k_s + k_{SN}[X^-]}}{\dfrac{k_1 k_s}{k_{-1} + k_s}} = \frac{(k_{-1} + k_s)(k_s + k_{SN}[X^-])}{k_s(k_{-1} + k_s + k_{SN}[X^-])} \qquad \text{(XXII, 1—20)}$$

sau împărţind şi numărătorul şi numitorul prin k_s^2:

$$\frac{k_t}{k_{t\,[X^-]=0}} = \frac{\left(\dfrac{k_{-1}}{k_s} + 1\right)\left(1 + \dfrac{k_{SN}[X^-]}{k_s}\right)}{\left(\dfrac{k_{-1}}{k_s} + 1\right) + \dfrac{k_{SN}[X^-]}{k_s}}. \qquad \text{(XXII, 1—21)}$$

Practic se pot deosebi două cazuri limită în care se încadrează reacţiile de substituţie nucleofilă:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. cînd viteza de refacere a substratului RZ este cu mult mai mare decît viteza de solvoliză, $k_{-1} \gg k_s$ adică $k_{-1}/k_s \to \infty$
În acest caz ec. (XXII, 1—21) devine:

$$\lim \frac{k_t}{k_{t[X^-]=0}} = \lim_{\left(\frac{k_{-1}}{k_s} \to \infty\right)} \frac{1 + \frac{k_{SN}}{k_s}[X^-]}{\frac{k_{SN}[X^-]}{k_s}} = 1 + \frac{k_{SN}[X^-]}{k_s} \qquad \text{(XXII, 1—22)}$$

$$1 + \frac{}{\left(\frac{k_{-1}}{k_s} + 1\right)}$$

Ea corespunde cu schema simplificată a substituției nucleofile SN_2 după cum urmează:

$$RZ \begin{cases} \xrightarrow{k'_s} R^+ \text{ (solv)} \\ \xrightarrow[X^-]{k'_{SN}} RX \end{cases}$$

Viteza totală de reacție va fi:

$$-\frac{d[RZ]}{dt} = k'_s[RZ] + k'_{SN}[RZ][X^-] = [RZ](k'_s + k'_{SN}[X^-]) \qquad \text{(XXII, 1—23)}$$

sau încă

$$-\frac{d[RZ]}{dt} = k_t[RZ],$$

notînd $k_t = k'_s + k'_{SN}[X^-]$.
În absența nucleofilului, $[X^-] = 0$, expresia de mai sus devine:

$$k_{t[X^-]=0} = k'_s.$$

Efectuînd raportul

$$\frac{k_t}{k_{t\ [X^-]=0}} = \frac{k'_s + k'_{SN}[X^-]}{k'_s} = 1 + \frac{k'_{SN}[X^-]}{k'_s},$$

se obține tocmai expresia (XXII, 1—22).

II. cînd viteza de reformare a moleculelor RZ este mică în raport cu viteza de solvoliză, deci $k_{-1}/k_s \to 0$
În acest caz ec. (XXII, 1—21) devine:

$$\lim \frac{k_t}{k_{t\ [X^-]=0}} = 1. \qquad \text{(XXII, 1—24)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceasta înseamnă că $k_t = k_{t\,[X^-]=0}$ și reprezintă cazul celălalt limită, SN_1 în care solvatarea perechii de ioni este procesul care dictează desfășurarea substituției nucleofile. Evident cazurile reale sînt cele intermediare, cînd $0 < k_{-1}/k_s < \infty$; în cinetica respectivă, k_{SN_2} capătă pondere din ce în ce mai mare pe măsură ce crește concentrația agentului nucleofil $[X^-]$, tinzînd către o valoare limită. Reprezentarea grafică a raportului $k_t/k_{t\,[X^-]=0}$ în funcție de concentrația $[X^-]$ din figura XXII—2 ilustrează acest lucru.

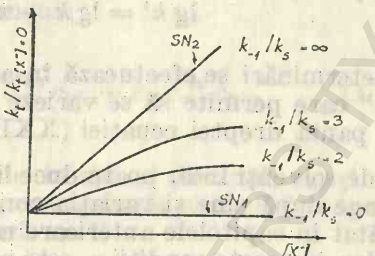


Fig. XXII—2. — Cinetica reacțiilor de substituție nucleofilă cuprinsă între mecanismele SN_1 — SN_2.

1.2. MECANISMUL UNOR REACȚII DE SUBSTITUȚIE NUCLEOFILĂ

Reacția de solvoliză a halogenurilor de alchil a devenit un exemplu clasic de substituție nucleofilă la atomul de carbon saturat.

O reacție mult studiată este hidroliza și solvoliza clorurii de t-butil

$$(CH_3)_3CCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Cl^- \qquad \text{(XXII, 1—25)}$$

Cinetica ei a fost urmărită pe cale conductometrică sau electrometrică [1-3]) pe intervalul de temperatură 0 — 25°C, rezultatele fiind rezumate în tabloul XXII—1.

TABLOUL XXII—1

Date cinetice de la hidroliza de $(CH_3)_3CCl$

$k_1 \cdot 10^{-1}$ (25°C) $(s)^{-1}$)	E (12,5°C) cal/mol	$-dE/dT$ cal/mol·grad	Referințe
3,03	23 340	70	[1])
2,70	23 400	—	[2])
3,12	24 167	81,3	[3])

Este o reacție pseudomonomoleculară a cărei energie aparentă de activare descrește cu creșterea temperaturii verificînd relația liniară :

$$E = 47\,000 - 81\,331\,T. \qquad \text{(XXII, 1—26)}$$

[1]) E. Tommila, M. Tülikainen, A. Voipio, *Ann.Acad.Sci.Fennicae, Chem.*, 65 (1955)
[2]) S. Winstein, A. Fainberg, *J.Am.Chem.Soc.*, 79 5937 (1937).
[3]) E. A. Moelwyn-Hughes, R. E. Robertson, S. Sugamori, *Trans. Chem.Soc.*, 1965 (1965).

Ecuația cinetică de ordinul I este de tipul:

$$v = k\, c_{aq}^{n}\, c_{RX} = k'\, c_{RX},$$

în care n este ordinul de reacție în raport cu solventul — apa —, c_{aq} concentrația acesteia, iar c_{RX} concentrația halogenurii. Ordinul de reacție se poate în principiu evalua din relația: $k' = k\, c_{aq}^{n}$, respectiv:

$$\lg k' = \lg k + n \lg c_{aq}. \qquad \text{(XXII, 1—27)}$$

Astfel de determinări se efectuează în amestecuri de H_2O cu un alt solvent „inert" care permite să se varieze c_{aq}. În acest caz valoarea lui n rezultă din panta dreptei ecuației (XXII, 1—27).

Amestecul de solvenți însă, poate duce la schimbarea mediului de reacție ceea ce atrage după sine și variația constantei de viteză întrucît după cum s-a arătat în capitolele anterioare ea este dependentă de natura mediului. Așadar, în aceste condiții n este numai un ordin aparent de reacție. În figura XXII—3 este redată comportarea unor halogenuri de alchil printre care și clorura de t-butil.

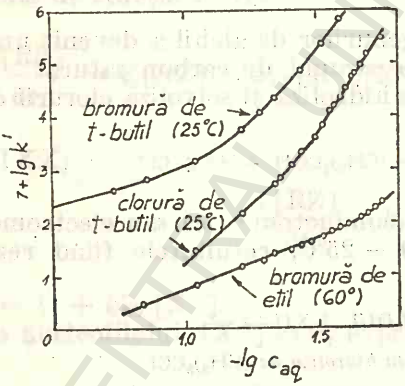


Fig. XXII — 3. — Dependența constantei de viteză de ordinul I, de concentrația apei în amestecuri acetonă —apă.

Să vedem ce se întîmplă la solvoliza în metanol a clorurii de t-butil, unde teoretic se pot petrece următoarele reacții:

$$\text{t-BuX} + \text{MeOH} \rightarrow \text{t-BuOMe} + H^+ + X^- \qquad \text{(XXII, 1—28)}$$

$$\text{t-BuX} \rightarrow Me_2C{:}CH_2 + H^+ + X^- \qquad \text{(XXII, 1—29)}$$

$$\text{t-BuX} + \text{MeOH} \rightarrow \text{t-BuOH} + \text{MeX} \qquad \text{(XXII, 1—30)}$$

$$\text{MeX} + \text{MeOH} \rightarrow \text{MeOMe} + H^+ + X^- \qquad \text{(XXII, 1—31)}$$

La analiza produșilor de reacție nu a fost găsită izobutenă, deci reacția (XXII, 1—29) este exclusă. În schimb s-a determinat cantitativ un ran-

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dament înt-butil eterul de metil. Măsurînd conductometric formarea ionilor, s-a găsit o cinetică de ordinul I în raport cu t-BuOH, ionii putînd proveni din reacțiile (XXII, 1—28) și (XXII, 1—31). Cum această din urmă reacție urmărită separat a arătat că este de circa 1000 de ori mai lentă decît reacția de formare a ionilor, aportul ei este neglijabil. În aceste condiții rămîne deci ca primul proces, cel de metanoliză, să fie responsabil de reacție.

În amestecurile de metanol-apă (cu metanol relativ puțin) viteza de reacție va fi dată de doi termeni:

$$-\frac{dc}{dt} = k_{aq}\, c_{aq}^{n_{aq}}\, c_{RX} + k_m\, c_m^{n_m}\, c_{RX}, \qquad \text{(XXII, 1—32)}$$

în care c_{aq} și c_m sînt concentrațiile în apă și metanol, n_{aq} și n_m ordinele de reacție în raport cu ele, iar c_{RX} concentrația clorurii de t-butil dizolvată (un milimol/l). Constanta de viteză va fi:

$$k_1 = k_{aq}\, c_{aq}^{n_{aq}} \left[1 + \frac{k_m\, c_m^{n_m}}{k_{aq}\, c_{aq}^{n_{aq}}}\right]. \qquad \text{(XXII, 1—33)}$$

Din datele cinetice de la desfășurarea reacției în apă pură sau metanol pur rezultă:

$$k_{aq}\,(H_2O) = 3{,}12 \cdot 10^{-2},\ k_m\,(MeOH) = 8{,}77 \cdot 10^{-7}\ s^{-1},$$

așa că în ecuația (XXII, 1—33) termenul al doilea din paranteză poate fi omis și constanta de viteză devine:

$$k_1 = k_{aq}\, c_{aq}^{n_{aq}} \qquad \text{(XXII, 1—34)}$$

sau logaritmînd:

$$\ln k_1 = \ln k_{aq} + n_{aq} \ln c_{aq}. \qquad \text{(XXII, 1—35)}$$

În acest caz:

$$\frac{d \ln k_1}{dx_{aq}} = n_{aq}\, \frac{d \ln c_{aq}}{dx_{aq}}, \qquad \text{(XXII, 1—36)}$$

în care c_{aq} exprimat în moli/l este:

$$c_{aq} = \frac{1\,000\, x_{aq}}{V_m - (V_m - V_{aq})\, x_{aq}},$$

V_m și V_{aq} fiind volumele parțial molare. În condiții de limită cînd x_{aq} tinde către unitate, se obține:

$$\left(\frac{d \ln c_{aq}}{d\, x_{aq}}\right)_{x_{aq} \to 1} = \frac{V_m - (dV_{aq}/dx_{aq})}{V_{aq}}_{x_{aq} \to 1} \qquad \text{(XXII, 1—37)}$$

unde V_{aq} este volumul molar obișnuit al apei iar V_m volumul parțial molar al metanolului în aceste soluții apoase infinit diluate. Experiența arată că termenul al doilea de la numărătorul relației (XXII, 1—37) este neglijabil. Rezultă deci imediat din ec. (XXII, 1—36)

$$n_{aq} = -\frac{V_{aq}}{V_m}\left(\frac{d\ln k_1}{dx_m}\right)_{x_m \to 0}. \qquad (XXII, 1-38)$$

La temperatura de 288,2°K, $V_{aq} = 18{,}03$ cm³/mol și $V_m = 38{,}27$ cm³/mol. Cum experimental s-au găsit pentru solvoliza clorurii de t-butil în amestecuri apă-metanol următoarele ecuații empirice:

$$\text{t-BuCl}: \lg k_1 = \bar{2}{,}464 - 5{,}147\, x_m + 0{,}626\, x_m^2,$$

$$\text{t-BuBr}: \lg k_1 = \bar{1}{,}881 - 4{,}806\, x_m + 0{,}465\, x_m^2,$$

$$\text{t-BuI}: \lg k_1 = 0{,}186 - 4{,}938\, x_m + 0{,}849\, x_m^2,$$

s-a putut evalua ordinul de reacție în raport cu apa și anume: 5,7 pentru clorură, 5,2 pentru bromură și 5,4 pentru iodură. În general, pentru hidrolizele care decurg după un mecanism SN_1 s-au găsit valori în jur de 6. Astfel pentru hidroliza bromurii de terț-butil în amestecuri de acetonă-apă s-a obținut $n_{aq} = 5{,}7$, iar pentru hidroliza benzensulfonatului de izopropil [1]) în amestecuri de acetonă-apă și dioxan-apă, valoarea 6. În schimb pentru halogenurile și sulfonații de alchil [1,2]) care decurg după un mecanism SN_2 s-au determinat pentru n_{aq} valori în jur de 2. În unele cazuri s-a văzut că reprezentarea $\lg k_1$ funcție de $\lg c_{aq}$ apare cu modificarea pantei ca în figura XXII—3; ea a fost atribuită unei schimbări în mecanismul de reacție ca urmare a schimbărilor compoziției solventului. La hidroliza clorurii de benzil [3]) s-au determinat pentru n_{aq} valori cuprinse între 3 și 4, ceea ce pledează pentru un mecanism de reacție situat la granița dintre tipul SN_1 și SN_2.

În literatură există o serie de lucrări [2-8]) care examinează efectul de mediu asupra reacției de solvoliză din punct de vedere pur electrostatic. S-a constatat că reprezentarea $\lg k$ vs $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ în baza ecuației lui Kirkwood nu este liniară. Fainberg și Winstein [9]) sînt primii autori care arată necesitatea considerării cantitative a efectelor de solvatare specifică și nespecifică asupra cineticii reacțiilor de solvoliză. Din datele lui

---

[1]) E. Tomila, *Acta.Chem.Scand.*, **9**, 975 (1955).
[2]) E. A. Moelwyn-Hughes, *J.Chem.Soc.* (*London*), 4301 (1962).
[3]) E. Tomila, E. Paakkala, U. K. Viertanen, A. Erva, S. Varia, *Ann.Acad. Sci. fennicae*, AII, 91, 1 (1959).
[4]) C. K. Ingold, „Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Ithaca, 1953.
[5]) K. J. Laidler, H. Eyring, *Ann.N.Y.Acad.Sci.*, **39**, 303 (1940).
[6]) A. H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am.Chem.Soc.*, **78**, 2770 (1956).
[7]) H. D. Cowan, C. L. Mc Cobe, J. C. Warner, *J.Am.Chem.Soc.*, **72**, 1194 (1950).
[8]) J. W. Hackett, H. C. Thomas, *J.Am.Chem., Soc.*, **72**, 4962 (1950).
[9]) K. J. Laidler, *Suomen Kem.*, **A33**, 44 (1960).

Koppel și Pal' m[1]) privind solvoliza clorurii de t-butil, prezentate în figura XXII—4 rezultă că odată cu creșterea constantei dielectrice se obține pentru constanta de viteză și creșterea și descreșterea ei.

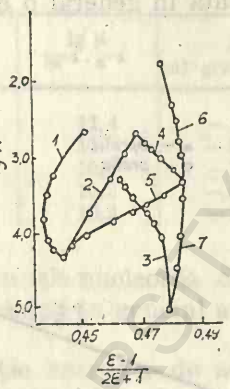


Fig. XXII—4. — Dependența lg$k$ funcție de $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ la solvoliza de t-C_4H_9Cl în diverse amestecuri binare de solvenți: *1*) t-butanol-H_2O; *2*) t-butanol-etanol; *3*) nitrobenzen-izopropanol; *4*) etanol-DMSO; *5*) t-butanol-DMSO; *6*) DMSO-metanol; *7*) DMSO-nitrobenzen.

S-a observat, de asemenea, că prezența unor aditivi electrofili, ca alcoolii, fenolii etc. (în concentrații mici care să nu afecteze proprietățile mediului), are un efect accelerator asupra vitezei de solvoliză a clorurilor de alchil[2,3]) ceea ce arată că solvatarea specifică joacă un rol important la solvoliza acestor halogenuri. Datele experimentale obținute la adaosul de etanol și p-sau o-nitrofenol[2]) arată o dependență liniară între constanta de viteză de ordinul I a reacției de solvoliză și concentrația aditivilor electrofili. Aceasta pune în evidență efectul catalitic al electrofilului adăugat, ca rezultat al formării legăturilor de hidrogen între halogenură și gruparea oxidril. O dovadă evidentă a unei astfel de concluzii o reprezintă faptul că valoarea constantei de viteză a solvolizei clorurii de terț-butil la adaosul de p-nitrofenol este cu două ordine de mărime mai mare decît aceea obținută în prezența de o-nitrofenol, cînd existența unei legături de hidrogen intramoleculară scade simțitor șansa grupării oxidril de a se mai angaja în legături de hidrogen cu halogenura. De aceea, cînd experimental se folosește o serie formată din solvenți inerți și din solvenți capabili să formeze legături de hidrogen cu RX nu este de așteptat să se obțină o relație liniară între lg k și $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ sau $1/\varepsilon$.

Datele experimentale obținute de diverși autori au fost strînse de Koppel și Pal'm și prezentate în figura XXII—5.

Un număr atît de mare de solvenți permite să se vadă că numai în solvenți aprotici ecuația lui Kirkwood se verifică. În schimb în toți ceilalți solvenți donori de protoni, ca urmare a solvatării electrofile deosebite din cauza formării de legături de hidrogen, viteza solvolizei este mai mare decît cea așteptată din polaritatea sa.

Calcularea momentului de dipol al complexului de tranziție (vezi cap. XIX) pentru solvoliza clorurii de terț-butil a condus la valoarea foarte verosimilă de 9,2 D ceea ce arată că în starea de tranziție au loc importante separări de sarcini.

[1]) L. A. Koppel, V. A. Pal'm, *Reakcionnaya Sposobnost'org. Soedinenij*, 4, 862 (1967).
[2]) L. A. Koppel, „Teză de candidat, Tartu (1968) (l. rusă).
[3]) V. A. Pal'm, „Fundamentals of a Quantitative Theory of Organic Reaction", Moscova, (traducere din l. rusă), 1969.

Dealtfel, în general, la solvatarea compușilor neutri, starea de tranziție este mult mai polară decît a moleculelor reactante. Asemenea reacții cînd au loc în soluții neapoase sau în amestecuri de solvenți sărace în H_2O, prezintă în general o entropie de activare negativă, indiferent dacă

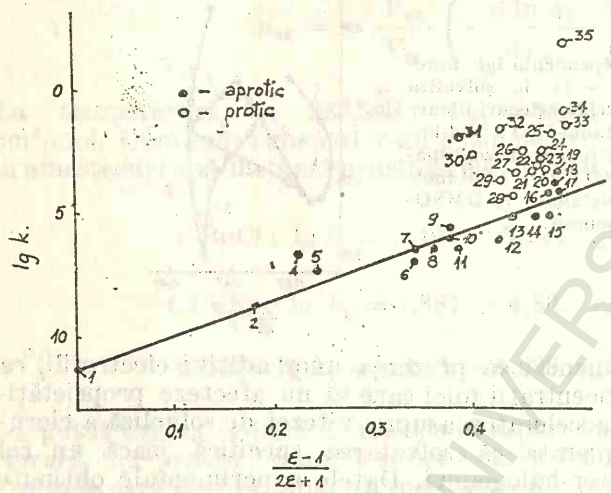


Fig. XXII–5. — Dependența constantei de viteză de constanta dielectrică a mediului pentru solvoliza clorurii de *t*-butil la 120°C : *1*) faza gaz ; *2*) *n*-pentan ; *3*) ciclohexan ; *4*) benzen ; *5*) trietilamină ; *6*) eter dietilic ; *7*) anisol ; *8*) N,N-dimetilanilină ; *9*) piperidină ; *10*) clorbenzen ; *11*) acetat de etil ; *12*) trifenilclormetan ; *13*) piperazină ; *14*) acetonă ; *15*) nitrobenzen ; *16*) acetonitril ; *17*) DMF ; *18*) nitrometan ; *19*) DMSO ; *20*) izopropanol ; *21*) *n*-butanol ; *22*) izobutanol ; *23*) *n*-propanol ; *24*) etanol ; *25*) metanol ; *26*) alcool benzilic ; *27*) *n*-hexanol ; *28*) *t*-butanol ; *29*) *n*-octanol ; *30*) anilină ; *31*) acid acetic ; *32*) fenol ; *33*) NMF ; *34*) formamidă ; *35*)H_2O.

au decurs după un mecanism SN_1 sau SN_2. La hidroliză sau la solvoliză în amestecuri de solvenți cu un conținut bogat în apă se obțin valori mai pozitive (sau mai puțin negative) decît în cazul solvenților organici pentru aceleași reacții. După cum se știe ionii pot micșora asocierea apei astfel că la formarea stării de tranziție polară (cu caracter de sare) entropia poate să crească. Tabloul XXII–2 oferă exemple de reacții de hidroliză.

TABLOUL XXII–2

Tipul de mecanism și parametrii de activare ai reacțiilor de hidroliză la 50°C

Compusul	Mecanismul	ΔH^* kcal/mol	ΔS^* cal·grad^{-1}·mol^{-1}	ΔC_p^* cal·grad^{-1}·mol^{-1}
Clorura de metil	SN_2	25,25	— 8,6	—49
Bromura de metil	,,	24,14	— 6,7	—46
Iodura de metil	,,	25,95	— 3,9	—56
Fluorura de metil	,,	—	—	—
Tosilat de metil	,,	20,77	—12,1	—33
Bromura de etil	,,	24,38	— 6,0	—49
Clorura de benzil	,,	20,39	—12,3	—37
Clorura de izopropil	,,	24,94	— 5,3	—38
Bromura de izopropil	,,	24,36	— 1,4	—59
Iodura de izopropil	,,	25,55	+ 1,9	—57
Tosilat de izopropil	SN_1	20,99	— 3,5	—42
Clorura de t-butil	,,		+ 3,4	—83
Dimetil-sulfonatul de t-butil	,,		+15,7	— 8

TABLOUL XXII—3

Datele cinetice ale reacției SN_2 dintre bromurile de alchil și iodura de litiu în acetonă

R	$k \cdot 10^5$(25°C) $M^{-1} \cdot s^{-1}$	E kcal/mol	lg A $M^{-1} \cdot s^{-1}$	$\Delta \overset{*}{S}$ cal · grad^{-1} · mol^{-1}
CH_3	25 000	16,3	11,4	— 8
CH_3CH_2	166	18,8	11,0	—10
$CH_2CH_2CH_2$	137	18,7	10,8	—11
$(CH_3)_2CH$	1,3	20,5	10,2	—14
$(CH_3)_3CCH_2$	0,0020	24,0	10,2	—14

O serie de reacții interesante de substituție nucleofilă SN_2 sînt cele dintre halogenurile de metil și diverși ioni simpli în general anioni, în soluții apoase și neapoase.

Se constată că într-o astfel de reacție entropia de activare este afectată în seria halogenurilor de alchil, de la cele primare la terțiare, așa cum rezultă din tabloul XXII-3.

Scăderea entropiei de activare în seria acestor bromuri se datorește formării unui complex activat cu substituentul, cu o structură din ce în ce mai înghesuită [1]) astfel că libertatea lui de mișcare este stînjenită steric. Totodată se observă că energia de activare crește în această serie astfel că efectele de substituent se vor reflecta nu numai în valoarea mărimilor $\Delta \overset{*}{S}$ ci și $\Delta \overset{*}{H}$. Efectele lor cumulîndu-se, este de așteptat ca $\Delta \overset{*}{G}$ și deci constanta de viteză să fie afectate și mai puternic de efectele sterice.

Rezultate interesante s-au obținut la studiul reacției dintre alcoxizii alcalini și halogenurile de benzil, în diverși alcooli. Deși în acest caz se suprapune și reacția de solvoliză, aceasta fiind caracterizată de un timp de înjumătățire neglijabil în raport cu cel corespunzător reacției ion-dipol dintre reactanți, s-a putut urmări practic numai aceasta din urmă. Pentru cele trei halogenuri de benzil studiate, reacțiile verifică o cinetică de ordinul doi [2–4]), fiind de tipul SN_2. Existența unei curbe cu maxim în cazul reacției de schimb izotopic dintre iodura de sodiu și iodura de benzil a fost explicată pe baza fenomenului de solvatare specifică.

O reacție mult studiată, care se încadrează la mecanismul SN_2, este reacția lui Menshutkin și anume dintre halogenura de alchil și o amină terțiară, cu formarea sărurilor de amoniu cuaternar. Așa cum s-a mai arătat, este o reacție extrem de sensibilă la efectele de solvent, obținîndu-se din reactanți neutri o sare, ceea ce presupune trecerea printr-o stare de tranziție în care se separă sarcini.

[1]) R. W. Taft. *J.Am.Chem.Soc.*, 75, 4534 (1953).
[2]) I. G. Murgulescu, D. Oancea, G. Mincu, *Rev. Roumaine Chim.*, 14, 3 (1969).
[3]) I. G. Murgulescu, D. Oancea, *Rev. Roumaine Chim.*, 15, 299 (1970); ibid., 15, 1635 (1970).
[4]) D. Oancea, C. Podină, *Rev. Roumaine Chim.*, 17, 1937 (1972).

Este interesant de remarcat că pentru solvenții pentru care ecuația lui Kirkwood este respectată s-a putut calcula momentul de dipol al complexului activat care fără excepție este cu mult mai mare decît al reactanților din care provine. Datele prezentate în tabloul XXII—4 ilustrează acest lucru.

TABLOUL XXII—4

Momentele de dipol μ^*_X (D) *pentru cîteva reacții Menshutkin*

Reacția	t, °C	Solvent	μ_{NR_3}	μ_{RX}	μ^*_X	Referințe
Trietilamină + iodură de etil	100	1—8	0,8	1,9	11,1	[1—3]
Trietilamină + bromură de *p*-nitrobenzil	30	1,3,7,9,10	0,8	3,6	10,4	[3,4]
Piridină + iodură de metil	100	5—8, 11,12	2,2	1,6	8,1	[3,5]
Morfolină + bromură de *p*-nitrobenzil	19,7	9,12—19	1,5	3,6	14,2	[4,6]
Piperidină + *p*-nitrofluorbenzen	50	3, 8, 9 18—26	1,2	2,8	10,9	[7]
α-Picolină + α-bromacetofenonă	30	5—9, 14	1,9	3,1	7,8	[8]
Diverse amine + bromură de fenacil	25	1,7,12,27	0,8—1,5	3,2	10,5—11,4	[9]

Solvenții: 1) hexan; 2) heptan; 3) acetat de etil; 4) acetofenonă; 5) clorbenzen; 6) brombenzen; 7) nitrobenzen; 8) benzonitril; 9) acetonă; 10) alcool benzilic; 11) tetraclormetan; 12) cloroform; 13) eter dietilic; 14) diclormetan; 15) dicloretan; 16) metiletil-cetonă; 17) propionitril; 18) acetonitril; 19) nitrometan; 20) eterul n-butilic; 21) anisol; 22) acetat de butil; 23) acetat de metil; 24) tetrahidrofuran; 25) izobutilmetil-cetonă; 26) nitroetan; 27) ciclohexan.

În acest caz, la trecerea de la reactanții neutri la o stare de tranziție ionizată trebuie luată în considerare reorganizarea păturii de solvatare ce include reorientarea dipolară a moleculelor de solvent (polarizarea de orientare); acesta aduce o împiedicare în libertatea lor de mișcare ceea ce are ca urmare scăderea entropiei de activare. Astfel, pentru reacțiile de tip Menshutkin (vezi cap. XIX) ΔS^* are valori cuprinse între —30 și

---

[1] N. Menshutkin, *Z.phys.Chem.*, **6**, 41 (1890).
[2] H. G. Grimm, H. Ruf, H. Wolf, *Z.phys.Chem.*, **138**, 301 (1931).
[3] L. M. Litvinenko, V. A. Savelova, „Reactivity of Organic Compounds", traducere din limba rusă, Moskow, vol 5, 1969, p. 838.
[4] H. Mc Combie, H. Scarborough, F. Smith, *J.Chem.Soc.*, 802 (1927).
[5] N. T. J. Pikles, C. N. Hinshelwood, *J.Chem.Soc.*, 1353 (1936).
[6] M. Kerfanto, B. Bariou, *Compt.Rend.*, **263C**, 948 (1966).
[7] H. Suhr, *Ber. Bunsenges. phys. Chem*, **67**, 893 (1963).
[8] H. Heidtmann, A. Schmidt, H. Hartmann, *Ber.Bunsenges.phys.Chem.*, **70**, 444 (1966).
[9] L. M. Litvinenko, V. A. Savelova, „Reactivity of Organic Compounds", traducere din limba rusă, vol. 6, Moskow, 1969, p. 1111.

—50 cal/mol·grad. Entropia de activare este puternic afectată de natura solventului, așa cum rezultă din tabloul XXII—5 referitor la reacția dintre anilină și bromura de fenacil. Se observă că cea mai mare scădere

TABLOUL XXII—5

Datele cinetice, în diferiți solvenți [1] *pentru reacția:*

$$C_6H_5NH_2 + BrCH_2COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_2CH_2CO\,C_6H_5 + Br^-$$

Solventul	$k \cdot 10^5$ (27, 8 °C) $M^{-1} \cdot s^{-1}$	ΔH^* kcal/ mol	ΔS^* cal/mol·grad
Benzen	1,07	7,5	—56
Cloroform	1,62	10,2	—46
Nitrobenzen	10,3	12,9	—33
Acetonă	23,2	10,5	—39
Etanol	48,4	13,3	—28
Metanol	64,8	11,8	—33

a entropiei se obține în solventul care solvatează cel mai puțin, aceasta datorită faptului că el este apriori slab orientat și prin solvatarea stării de tranziție are loc o creștere semnificativă a orientării moleculelor de solvent. La solvenții polari dimpotrivă, moleculele găsindu-se dinainte într-o stare de orientare avansată, solvatarea stării de tranziție nu aduce decît o mică scădere a entropiei de activare (ex. benzen și nitrobenzen).

Un rol important trebuie să revină și polarizării electronice a mediului. Astfel, în solvenții cu polarizabilitate crescută, energia de solvatare a stării de tranziție va fi mai mare și reacția în astfel de solvenți va decurge mai rapid decît în solvenții care au aproximativ aceleași constante dielectrice. Datele procurate de Reinheimer și colab. [2], prezentate în tabloul XXII—6, pun în evidență efectul apreciabil al polarizabilității solventului aromatic asupra vitezelor unor reacții Menshutkin.

TABLOUL XXII—6

Constantele de viteză ale unor reacții Menshutkin în diferiți solvenți aromatici derivați de la benzen [3]

Solventul	$\varepsilon_{25\,°C}$	R, cm³/mol	$k \cdot 10^4$, $M^{-1} \cdot s^{-1}$		
			$C_2H_5I + (C_2H_5)_3N$	$C_2H_5I + C_5H_5N$	$C_2H_5Br + C_5H_5N$
Benzen	2,27	1,10	4,0	0,4	0,3
Clorbenzen	5,62	6,03	13,8	1,2	1,0
Brombenzen	5,40	8,80	16,0	1,7	1,2
Iodbenzen	4,62	13,94	26,5	2,7	1,9

[1] H. E. Cox, *J.Chem.Soc.*, **119**, 142 (1921).
[2] J. D. Reinheimer, J. D. Haaley, W. W. Meyers, *J.Org.Chem.*, **28**, 1575 (1963).
[3] C. K. Ingold, „Structure and Mechanism of Organic Chemistry", Ithaca, 1953.

O reacție de substituție nucleofilă SN_2 care prezintă în comportare o serie de asemănări cu reacția Menshutkin este aceea dintre 5-halo-2-pentanone și aminele secundare alifatice de tipul[1,2]):

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2X + HNR_2 \xrightarrow{k} [CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-HNR_2]^+X^- \xrightarrow[k' \downarrow (HNR_2)]{} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-NR_2 + R_2NH\cdot HX \qquad \text{(XXII, 1—39)}$$

în care X = Cl, Br, I iar R = $-C_2H_5$,

$$-CH_2-CH_2-CH_3,\ -CH_2-CH_2-CH_2-CH_3.$$

Ea decurge în paralel cu o reacție de eliminare γ care pentru X = Br este practic neglijabilă.

Prima reacție din secvența (XXII, 1—39) este cea mai lentă și deci determinantă de viteză. Entropiile de activare sînt puternic negative, cuprinse între —41 și —63 u.e. și energiile de activare între 9,0 și 17 kcal/mol funcție de solventul utilizat. Ecuația lui Kirkwood este pentru solvenții aprotici folosiți, satisfăcător verificată. Panta pozitivă a dreptei rezultată din această reprezentare, pledează pentru formarea unui complex activat în care se separă sarcini, deci mai polar decît moleculele neutre ale reactanților. Acest rezultat concordă bine cu valorile scăzute găsite pentru entropia de activare.

Un material bogat bibliografic privind mecanismul reacțiilor de substituție nucleofilă SN_1 și SN_2 pentru cele mai variate sisteme din chimia organică sînt amplu comentate în volumul lui Badea [3]).

În încheierea acestui paragraf să exemplificăm și o reacție de substituție din chimia anorganică, anume a combinațiilor coordinative octaedrice. În această categorie intră reacțiile de tipul:

$$ML_5X^{++} + OH^- \xrightarrow{k_2} ML_5OH^+ + X^- \qquad \text{(XXII, 1—40)}$$

în care M este Cr, Co sau Rh, L este H_2O sau NH_3, iar X = Cl, Br, I, N_3 sau NO_2. Cum aceste reacții au fost urmărite în soluții apoase, trebuie să decurgă în paralel și procesul:

$$ML_5X^{++} + H_2O \xrightarrow{k_1} ML_5H_2O^{+++} + X^- \qquad \text{(XXII, 1—41)}$$

Atacul ligandului X care pătrunde în sfera de coordinație se poate face prin două poziții distincte pe una din fețele octaedrului: I. prin fața octaedrului opusă celei prin care iese ligandul X, atac *trans* sau atac cu deplasare pe muchie (a unui ligand L); II. prin fața octaedrului vecină prin vîrf cu aceea din care iese ligandul, atac *cis* sau atac fără deplasare pe muchie. Figura XXII—6 ilustrează acest lucru [4]).

---

[1]) T. Oncescu, L. Dimofte, *Rev.Chim.* **27**, 1029 (1976); **27**, 1046 (1977); **28**, 1139 (1977)
[2]) T. Oncescu, L. Dimofte, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 660 (1978).
[3]) F. Badea, „Mecanisme de reacție în chimia organică", București, 1973.
[4]) A. A. Frost, G. R. Pearson, „Kinetics and Mechanism", ed. a 2-a, New York, 1961.

Natura ligandului, poziția lui în complex și structura electronică a atomului asupra căruia are loc atacul sînt factori influenți în reacțiile de substituție ale combinațiilor complexe. Unele din aceste reacții sînt relativ lente încît pot fi urmărite cu tehnicile convenționale de lucru, altele însă suficient de rapide ca să necesite metode de investigație speciale.

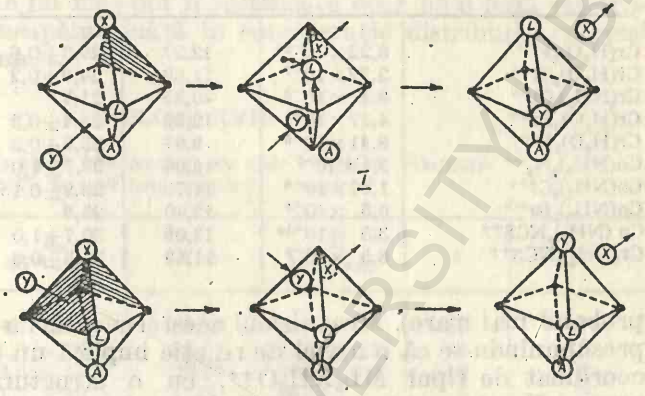


Fig. XXII—6. — Mecanismul SN_2 la complecșii octaedrici: *I*) atacul *trans*; *II*) atacul *cis*.

Viteza totală de reacție este:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)(b - x), \qquad \text{(XXII, 1—42)}$$

a fiind concentrația inițială a ionului complex, iar b a ionului hidroxil. Lucrîndu-se în condiții experimentale în care $a \ll b$, ecuația (XXII, 1—42) devine:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 b)(a - x) = k_{obs}(a - x), \qquad \text{(XXII, 1—43)}$$

încît constanta de viteză k_{obs}, determinată experimental, este de ordinul I. Valoarea constantei de viteză pseudomonomoleculare, k_1, este independentă de concentrația inițială a complexului și tabloul XXII—7 sumarizează rezultatele obținute pentru reacția de acvatare la o serie de ioni complecși. Valorile lui s din coloana a cincea a tabloului sînt cele cerute de relația Herzfeld-Berthoud:

$$k_1 = \frac{kT}{h} \exp(-E/RT) \frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!}. \qquad \text{(XXII, 1—44)}$$

În această accepțiune, înlocuirea ionilor elementari cu moleculele de H_2O apare ca o reacție mai simplă decît substituția lor cu alți ioni. Astfel de evaluări duc la valoarea minimă a lui s (care în realitate este

TABLOUL XXII—7

Constantele de viteză pseudomonomoleculare ale reacțiilor de acvatare

Ionul complex	$k_1^{25°C}$, s^{-1}	lg A, s^{-1}	E, kcal/mol	s	Referințe
$Cr(H_2O)_5F^{++}$	$6{,}22\times10^{-10}$	12,27	29,3±0,6	1	[1]
$Cr(H_2O)_5Cl^{++}$	$2{,}77\times10^{-7}$	11,69	24,9±0,2	1	,,
$Cr(NH_3)_5Cl^{++}$	$9{,}4\times10^{-6}$	10,85	21,7	1	[2]
$Cr(H_2O)_5Br^{++}$	$4{,}37\times10^{-6}$	12,52	24,4±0,3	1	[3]
$Cr(H_2O)_5I^{++}$	$8{,}41\times10^{-5}$	9,67	23,6±0,3	0	[1]
$Co(NH_3)_5N_3^{++}$	$2{,}1\times10^{-9}$	16,06	33,7±1,0	4	[4]
$Co(NH_3)_5Cl^{++}$	$1{,}67\times10^{-6}$	11,73	23,9±0,15	1	[5]
$Co(NH_3)_5Br^{++}$	$6{,}5\times10^{-6}$	12,40	23,9	1	[6]
$Co(NH_3)_5NCS^{++}$	$3{,}5\times10^{-10}$	13,06	30,7±1,0		[7]
$Cr(NH_3)_5NCS^{++}$	$8{,}5\times10^{-8}$	11,49	25,3±0,6		,,

probabil mai mare). Mecanismul acestei acvatări a fost mult discutat [8–12] presupunîndu-se că o astfel de reacție implică un complex activat heptacoordinat de tipul $ML_5XH_2O^{++}$, cu o structură deformată, în care atomul X este mai îndepărtat de M în timp ce molecula de H_2O a intrat în pătura internă de coordinare. Energia de activare va fi deci suma energiilor consumate în procesele de desolvatare parțială și de pătrundere parțială.

În ceea ce privește reacția bimoleculară, constanta de viteză k_2 este influențată de tăria ionică, verificînd ecuația:

$$\lg k_2 = \lg k_2^0 + 2\alpha z_A z_B [\sqrt{J}\,(1+\sqrt{J})^{-1} - bJ]. \quad \text{(XXII, 1—45)}$$

Produsul sarcinilor rezultă a fi —2 în concordanță cu reacția dintre ionul complex de sarcină + 2 și ionul OH^-. Valorile constantei k_2 la temperatura de 25°C pentru acest gen de reacții ca și parametrii corespunzători de activare rezultați din: $k_2 = A_2 \exp(-E_A/RT)$ sînt dați în tabloul XXII—8.

---

[1] T. W. Swaddle, E. L. King, *Inorg.Chem.*, 4, 532 (1965).

[2] Freundlich, Pape, *Z.physik.Chem.*, 86, 458 (1924).

[3] F.A. Guthrie, E. L. King, Inorg. Chem., 3, 916 (1964).

[4] G. C. Labor, E. A. Moelwyn-Hughes, *Trans.Chem.Soc.*, 1560 (1963).

[5] Garrick, *Trans.Faraday Soc.*, 33, 486 (1937); Lamb, Marden, *J.Amer.Chem.Soc.*, 33, 1873 (1911).

[6] J. N. Brönsted, livingstone, *J. Amer. Chem Soc.*, 49, 435 (1927).

[7] Gay, G. C. Labor, *Trans.Chem.Soc.*, 1179 (1966).

[8] M. A. Levine, J. P. Jones, E. E. Harries, W. J. Wallace, *J.Amer.Chem.Soc.*, 83, 2453 (1961).

[9] F. Basolo, R. G. Pearson, *J. Amer .Chem. Soc.*, 85, 1741 (1963).

[10] F. Basolo, R. G. Pearson, „Mechanism of Inorganic Reactions", New York, 1960.

[11] M. L. Tobe, „Mechanism of Inorganic Reactions", New York, 1965.

[12] A. G. Sykes, „Kinetics of Inorganic Reactions, Oxford, 1966.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Ceea ce pare surprinzător de mare este valoarea coeficientului preexponențial A. Valori de același ordin de mărime s-au mai obținut și la reacția dintre ionul hidroxil și ionul complex trietilendiaminocobaltic sau numeroși alți complecși de tipul $[CoX(H_2NCH_2CH_2\ NH_2)_2\ Y^+]$ în care X și Y pot fi liganzi monodentați identici sau diferiți. În orice caz asemenea valori ridicate nu mai pot fi justificate doar pe o bază electrostatică pură. Trebuie neapărat luată în considerație distribuția energiei între cei s oscilatori clasici.

TABLOUL XXII—8

Constantele de viteză bimoleculare ale unor reacții de substituție cu OH^-, la unii ioni complecși octaedrici

Reacția	k_2, $M^{-1} \cdot s^{-1}$	lg A	E kcal/mol	s	Referințe
$Co(NH_3)_2NO_2^{++} + OH^-$	$4{,}2 \times 10^{-6}$	22,57	38,0	13	8)
$Co(NH_3)_5NCS^{++} + OH^-$	$5{,}0 \times 10^{-4}$	22,10	34,6 ±0,6	12	9)
$Co(NH_3)_5N_3^{++} + OH^-$	$3{,}0 \times 10^{-4}$	20,80	33,2 ±0,8	10	9)
$Co(NH_3)_5F^{++} + OH^-$	$1{,}3 \times 10^{-2}$	17,70	26,7	5	10)
$Co(NH_3)_5Cl^{++} + OH^-$	1,66	20,18	27,24	14	11)
$Co(NH_3)_5Br^{++} + OH^-$	6,20	22,60	28,9	16	10)
$Co(NH_3)_5I^{++} + OH^-$	$2{,}29 \times 10^{1}$	22,60	28,9	19	10)
$Rh(NH_3)_5Cl^{++} + OH^-$	$4{,}06 \times 10^{-4}$	17,50	28,49±0,33	6	12)
$Rh(NH_3)_5Br^{++} + OH^-$	$3{,}37 \times 10^{-4}$	18,94	30,55±0,20		12)
$Rh(NH_3)_5I^{++} + OH^-$	$7{,}26 \times 10^{-5}$	19,95	32,85±0,50	10	12)
$Cr(NH_3)_5NCS^{++} + OH^-$	$7{,}61 \times 10^{-6}$	21,02	35,65±0,9	10	9)

Expresia corespunzătoare pentru k_2, constanta de viteză la tărie ionică zero este:

$$k_2 = Z^0 \exp(-E/RT) \frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!} \exp(-z_A z_B e^2/\varepsilon rkT), \qquad (XXII, 1-46)$$

în concordanță cu care

$$E_A = E - (s-1)kT + z_A z_B e^2 (1 - LT)/\varepsilon r \qquad (XXII, 1-47)$$

și deci

$$A_2 = Z^0 \frac{\exp(-z_A z_B e^2 L/k \varepsilon r}{\exp(s-1) \times (s-1)!} \left[\frac{E_A}{RT} + (s-1) - \frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon rkT}(1 - LT)\right]^{s-1}, \qquad (XXII, 1-48)$$

în care $L = \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right)_p$ este o constantă specifică fiecărui solvent. Valorile integrale ale lui s cerute pentru explicarea vitezelor sînt date în coloana a V-a a tabloului XXII—8. După cum se observă s este mai mare decît în cazul reacției de acvatare, ceea ce arată că procesul de activare la substituția bimoleculară este mai complicat, desigur pentru că

apa din procesul de hidratare al ionului hidroxil participă și ca la reacție. De asemenea, se mai observă că valoarea lui s crește pentru un complex dat în seria halogenilor, de la fluor la iod, ceea ce ar fi o indicație pentru creșterea numărului de oscilatori cu dimensiunea ionului care trebuie înlocuit în reacție.

Din ec. (XXII, 1—43) rezultă:

$$k_{obs} = k_1 + k_2 b.$$

Tablourile XXII—7 și XXII—8 prezintă următoarele valori pentru ionul complex $Co(NH_3)_5Cl^{++}$: $k_1 = 1{,}67 \cdot 10^{-6}$ și $k_2 = 1{,}49\ M^{-1} \cdot s^{-1}$ la 25°C. În condiții de alcalinitate convenabilă, $k_1 \ll k_2$ și $k_{obs} = k_2 b$. Determinînd pe k_{obs} pentru o serie de soluții cu concentrație variabilă în ion oxidril dar la tărie ionică constantă, ar trebui să se obțină o variație liniară a lui k_{bs} funcție de b. În exemplul considerat însă S. C. Chan (1966) pune în evidență o curbatură pe care o explică în baza următorului mecanism de reacție:

$$\underset{a-x-y}{Co(NH_3)_5Cl^{++}} + \underset{b-x-y}{OH^-} \underset{k_1}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} [Co(NH_3)_5Cl^{++}, OH^-] \xrightarrow{k_2} \underset{y}{Co(NH_3)_5OH^{++}} + Cl^- \qquad (XXII, 1—49)$$

în care se distinge un preechilibru rapid de formare a perechii de ioni urmat de procesul determinant de viteză cu formarea produșilor de substituție. Deoarece $b \gg (x + y)$, concentrația staționară a perechii de ioni este:

$$x = \frac{k_2 (a - y) b}{k_2 b + k_1 + k_3}. \qquad (XXII, 1—50)$$

În ipoteza că $k_1 \gg k_3$:

$$x = \frac{k_2 (a - y) b}{k_2 b + k_1}. \qquad (XXII, 1—51)$$

Cum viteza de reacție este:

$$\frac{dy}{dt} = k_3 x, \qquad (XXII, 1—52)$$

prin înlocuirea lui x cu expresia (XXII, 1—51) rezultă:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_3 k_2 b\ (a - y)}{k_2 b + k_1} \qquad (XXII, 1—53)$$

sau încă dacă împărțim și numărătorul și numitorul prin k_1 și notăm $k_2/k_1 = K$ constanta de asociere a perechii de ioni:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_3 K b\ (a - y)}{K b + 1}, \qquad (XXII, 1—54)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

o formulare similară cu ecuația lui Michaelis (vezi Secțiunea a III-a). Prin analogie, valoarea reciprocă a lui k_{obs} trebuie să varieze liniar cu $1/b$ în concordanță cu relația:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1 + Kb}{k_3 Kb} = \frac{1/k_3 + Kb/k_3}{Kb} = \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_3 Kb}, \quad \text{(XXII, 1—55)}$$

de unde k_3 rezultă din ordonata la origine iar K din panta dreptei. Chan a obținut în acest mod următoarele rezultate pentru reacția considerată:

$$k_3(s^{-1}) = 9{,}9 \cdot 10^{19}\, e^{-28\,450/RT},$$

$$K\,(M^{-1}) = 0{,}12\, e^{670/RT},$$

$$k_3(M^{-1} \cdot s^{-1}) = 1{,}19 \cdot 10^{19}\, e^{-27\,780/RT}.$$

Produsul k_3K este evident valoarea care limitează raportul k_{obs}/b variabil pentru o tărie ionică zero, notat cu k_2^0.

2. REACȚII CU TRANSFER DE ELECTRON ȘI REACȚII DE OXIDO-REDUCERE

2.1. GENERALITĂȚI

O reacție cu transfer de electron este un proces de oxido-reducere, în care reacția totală constă în migrarea unuia sau mai multor electroni între doi ioni simpli sau complecși. Oxidarea implică pierderea unui electron, iar reducerea, acceptarea lui, cele două procese producîndu-se concomitent. Pentru un număr mult mai restrîns de reacții pare să rămînă încă valabilă vechea definiție a cîștigului sau pierderii de oxigen.

Trebuie însă precizat că printr-o reacție cu transfer de electron se înțelege reacția a cărei viteză este determinată de viteza transmiterii electronului. În această accepțiune nu orice reacție de oxido-reducere poate fi considerată reacție cu transfer de electron. Bunăoară, reacția:

$$Fe^{++} + Ce^{++++} \rightarrow Fe^{+++} + Ce^{+++} \qquad \text{(XXII, 2—1)}$$

este mult discutată sub acest aspect, neexistînd certitudinea că viteza ei este guvernată de viteza cu care se transferă electronul. Aceasta, datorită faptului că în reacția considerată ca și în altele similare, s-a arătat că este implicat un intermediar cu sarcină, de tipul $Fe(OH)^{++}$ care are rolul de a trece electronul pe celălalt reactant cu care se întîlnește. Viteza reacției în astfel de cazuri este viteza cu care ionii respectivi vin în contact, transferul real de electron efectuîndu-se practic instantaneu.

Cînd transferul de electron are loc între două stări oxidate ale aceleiași specii, spre exemplu

$$Fe^{++} + {}^*Fe^{+++} \rightarrow Fe^{+++} + {}^*Fe^{++} \qquad \text{(XXII, 2—2)}$$

reacția se numește cu „schimb de electron". Energia de activare determinată experimental (~ 16 kcal/mol) este în bună concordanță cu cea calculată pe baza unui mecanism cu transfer de electron. O astfel de reacție este un exemplu de proces monoelectronic. Există însă și reacții bielectronice, ca de exemplu:

$$Sn^{++} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Sn^{++++} + 2H_2O \qquad (XXII, 2-3)$$

Lucrările lui Purnel și Kozlov au arătat pentru procesele bielectronice, folosind ca acceptor tetranitrometanul că ele nu trec prin stadiul intermediar al transferului monoelectronic. Transferul bielectronic decurge cu viteze de $10^3 - 10^5$ ori mai mari decît pentru reacția care ar decurge în două etape monoelectronice.

O reacție polielectronică de o deosebită importanță este cea de fixare a N_2 prin descompunerea apei, folosind V^{++} cu dublul rol de reducător și catalizator

$$4V^{++} + N_2 + 4H_2O \rightarrow 4V^{+++} + N_2H_4 + 4OH^- \qquad (XXII, 2-4)$$

cînd hidrogenul este stocat în hidrazină, de unde poate fi apoi ușor eliberat. Reacția implică transferul a patru electroni de la ionii metalici și a patru protoni de la apă. Din punct de vedere termodinamic procesul nu ar fi avantajat dacă ar decurge în patru etape monoelectronice succesive (datorită etapelor radicalice și neradicalice ale intermediarilor). Este foarte probabil să se formeze un complex tetranuclear al vanadiului cu azotul, în care să aibă loc transferul simultan a patru electroni de la vanadiu la azot.

Pentru studiul cinetic al reacțiilor de oxido-reducere sau al celor controlate de transferul electronului, ne stau la dispoziție fie tehnica marcării izotopice, fie alte tehnici proprii reacțiilor rapide în soluție, descrise în capitolul XXI.

Există o serie de lucrări valoroase în acest domeniu [1-4]. În cele ce urmează, se vor considera cîteva exemple de reacții redox și cu transfer de electron.

a) Încă din anul 1931 a fost studiată [5] reacția redox:

$$AsO_3^{---} + TeO_4^{--} \rightarrow AsO_4^{---} + TeO_3^{--} \qquad (XXII, 2-5)$$

care se caracterizează printr-o valoare foarte mică a coeficientului preexponențial A. În baza teoriei ciocnirilor, ea se explică dacă se admite distanța de 3,23 Å în complexul activat. Neputîndu-se pune în evidență

---

[1] J. Halpern, *Quart.Rev.*, **10**, 463 (1956); **15**, 207 (1961).
[2] N. Sutin, *Ann.Rev.Nucl.Sci.*, **13**, 285 (1962).
[3] R. A. Marcus, *Ann.Rev.Phys.Chem.*, **15**, 155 (1964).
[4] A. G. Sykes, „Kinetics of Inorganic Reactions", Oxford, 1966.
[5] H. Straup, T. Meloche, *J.Am.Chem.Soc.*, **53**, 333 (1931).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

că ionii reactanți formează mai întîi complecși cu solventul, mecanismul reacției s-a explicat prin schimb direct al atomilor de oxigen. Ulterior, Halpern și Taube [1]), studiind o reacție de același tip:

$$ClO_3^- + SO_2^{--} \rightarrow ClO_2^- + SO_4^{--} \qquad \text{(XXII, 2—6)}$$

au reușit, folosind izotopul greu al oxigenului să demonstreze că, într-adevăr are loc un transfer direct de oxigen, în concordanță cu ecuația:

$$^*OClO_2^- + SO_3^{--} \rightarrow ClO_2^- + {}^*OSO_3^{--} \qquad \text{(XXII, 2—7)}$$

b) O reacție bine cunoscută este oxidarea apei oxigenate de către ionul feric:

$$2Fe^{+++} + H_2O_2 \rightarrow 2Fe^{++} + 2H^+ + O_2 \qquad \text{(XXII, 2—8)}$$

Viteza de formare pentru O_2 este guvernată de ecuația:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_{obs} \frac{[Fe^{+++}][H_2O_2]}{[H^+]} \qquad \text{(XXII, 2—9)}$$

adică este de ordinul unu în raport cu fiecare din cei doi reactanți, ionul H^+ rezultat din reacție producînd un efect de întîrziere. De aceea s-a tras concluzia [2]), că etapa determinantă de viteză trebuie să fie reacția dintre ionul Fe^{+++} și anionul HO_2^- provenit din disocierea apei oxigenate:

$$H_2O_2 \overset{K}{\rightleftharpoons} HO_2^- + H^+$$

în care

$$K = \frac{[HO_2^-][H^+]}{[H_2O_2]}. \qquad \text{(XXII, 2—10)}$$

În acest caz:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 [Fe^{+++}][HO_2^-], \qquad \text{(XXII, 2—11)}$$

în care înlocuind pe $[HO_2^-]$ funcție de constanta de echilibru K, se obține:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 K \frac{[Fe^{+++}][H_2O_2]}{[H^+]} = k_{obs} \frac{[Fe^{+++}][H_2O_2]}{[H^+]},$$

adică tocmai ecuația vitezei (XXII, 2—9) găsită experimental. S-a evaluat astfel $k_2 = 2 \cdot 10^3\ M^{-1} \cdot s^{-1}$ pentru 25°C și s-a determinat o energie

[1]) J. Halpern, H. Taube, *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 375 (1952).
[2]) W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave, *Trans.Faraday Soc.*, 47, 591 (1951).

de activare de 28 kcal/mol. Aceeași reacție realizată cu Co^{+++} în loc de Fe^{+++} are o constantă de viteză de 10^9 ori mai mare și o energie de activare doar de 18 kcal/mol, ceea ce îi face pe autori să tragă concluzia că are loc o schimbare în mecanism.

Pentru a înțelege mecanismul reacțiilor cu transfer de electron trebuie să se țină cont pe de o parte de faptul că în structura complexului activat este încorporat și oxidantul și reducătorul, iar pe de altă parte, că în soluție ionii respectivi nu sînt liberi, ci înconjurați de cele două pături de molecule constituind sfera lor interioară și exterioară. Aceste sfere la ionii simpli sînt constituite numai din moleculele de solvent, iar la cei complecși, și din liganzi; sfera lor exterioară formată din molecule de solvent, îi solvatează într-o structură mai puțin rigidă prin atracție electrostatică.

Să ne referim la cea mai simplă reacție, aceea cu transfer direct de electron, care are loc între electronul hidratat și orice alt ion sau moleculă [1-3]. În capitolul XVIII, tabloul XVIII—2, s-au exemplificat cîteva reacții de acest gen. Bunăoară, într-o reacție ca:

$$e^-_{aq} + Co(NH_3)_6^{+++} \rightarrow Co(NH_3)_6^{++} \text{ sau}$$

$$e^-_{aq} + Co(NO_2)_6^{---} \rightarrow Co(NO_2)_6^{----}$$

electronul acvatat trebuie să scape din cușca moleculelor de apă și să penetreze în pătura interioară a ionului complex formată de ligand. În astfel de reacții viteza este practic aceeași, independent de natura liganduluí și de sarcina negativă sau pozitivă a ionului complex. Aceasta se explică printr-un mecanism de două procese succesive: a) a difuziei electronului din cușca solventului pentru a veni în contact cu ionul complex și b) a trecerii lui spre ionul metalic central. Acesta din urmă este un proces foarte rapid, astfel că etapa determinantă de viteză rămîne procesul fizic al difuziei. Într-o astfel de reacție singura dificultate o reprezintă bariera energiei potențiale care, conform mecanicii clasice, trebuie escaladată de electron, dar care în conformitate cu mecanica cuantică, poate fi penetrată, prin efect de tunel. În această accepțiune, valoarea coeficientului de transmisie $\varkappa$ în ecuația constantei de viteză a lui Eyring depinde de înălțimea V a barierei, lățimea ei δ în punctul de transmisie și de energia cinetică a electronului E_{cin}.

Pentru o barieră parabolică, așa cum se consideră de obicei, $\varkappa$ are expresia:

$$\varkappa = e^{-\pi^2\delta}/h\ [2\ m_e(V - E_{cin})]^{1/2}. \qquad \text{(XXII, 2—12)}$$

Cînd $E_{cin} \geqslant V$ nu există tunelare și $\varkappa = 1$. Reacțiile mai sus menționate sînt considerate în această categorie. În consecință, ar trebui ca atunci cînd reacția decurge între doi complecși în care liganzii sînt molecule mari, coeficientul de transmisie $\varkappa$ să aibă valori mici, subunitare. Cu toate acestea, experimental nu a fost confirmată ca regulă o astfel de

[1] R. A. Marcus, *J.Chem.Phys.*, 43, 3477 (1965).
[2] R. A. Marcus, *Dicuss.Faraday Soc.*, 29, 129 (1960).
[3] R. A. Marcus, în „Solvated Electron, Advances in Chemistry", Ser. 50, 1965, p. 138.

comportare. Un exemplu îl constituie reacția dintre $IrCl_6^{--}$ și $Fe(DMP)_3^{++}$, în care DMP este ligandul foarte voluminos 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina.

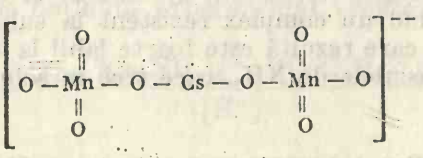
Rezultate foarte recente ale unor experimente efectuate în matrice solide în sisteme foarte variate, au arătat că electronul hidratat în intervale de timp de 10^{-10} s pînă la cîteva zeci de minute se poate transfera prin tunelare pe distanțe începînd de la cîțiva Angstromi pînă la peste 20 Å. Un exemplu elocvent îl oferă reacția dintre electronul hidratat și trei acceptori foarte diferiți: ionul H_3O^+, molecula de CCl_4 și ionul complex $Cu(en)_2^{++}$ cînd se obține aceeași constantă de viteză de $2 \cdot 10^{10}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$ specifică proceselor controlate de difuzie. În soluțiile înghețate cînd are loc tunelarea, viteza celor trei reacții se diferențiază simțitor. Astfel, pentru o distanță de 10Å, timpii de tunelare sînt: 10^{-3} s (H_3O^+), 10^{-8} s (CCl_4) și 10^{-10} s ($Cu(en)_2^{++}$).

În general, mecanismul intim al transferului de electron este determinat de gradul de implicare al moleculelor de ligand și de solvent în constituția complexului activat. Sub acest aspect, se deosebesc două tipuri de mecanisme: I) de sferă exterioară și II) de sferă interioară.

2.2. TIPURI DE MECANISME

I. *Transfer prin sfera exterioară.* În această categorie se încadrează în general complecșii inerți la substituție astfel că, în cursul procesului redox ei nu își schimbă sfera de liganzi. Exemplificăm printr-o serie de reacții de schimb izotopic ca: $*MnO_4^- + MnO_4^{--}$, $*Fe(CN)_6^{---} + Fe(CN)_6^{----}$ $*Fe(o\text{-fen})^{+++} + Fe(o\text{-fen})^{++}$, $*Co(en)_3^{+++} + Co(en)_3^{++}$, $*IrCl_6^{---} + IrCl_6^{--}$, ca și prin reacțiile de oxidare: $Cr(dip)_3^{++} + Co(NH_3)_6^{+++}$, $IrCl_6^{--} + IrBr_6^{---}$, $Fe(DMP)_3^{++} + IrCl_6^{--}$ etc.

Astfel, pentru cea din urmă reacție, Halpern, Legare și Lumry[1]) au măsurat o constantă de viteză de $1{,}1 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ la 25°C și au calculat o energie de activare de $0{,}5 \pm 0{,}5$ kcal/mol, valori care pledează pentru un proces controlat de difuzie și absența unei bariere pentru transmisia electronului. În cadrul mecanismului de sferă exterioară electronul trebuie să străbată sfera de liganzi și, eventual și pătura de hidratare, pentru a ajunge la oxidant, acestea acționînd ca o barieră de potențial. Totodată, sfera exterioară poate servi și ca un conductor de electroni. În unele cazuri, s-a observat un efect catalitic, deci o dependență a vitezei de natura și concentrația ionilor de semn contrar din soluție. Astfel, reacția de schimb $*MnO_4^- + MnO_4^{--}$ este accelerată de ionii alcalini în ordinea $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$, adică în ordinea în care crește și volumul lor (considerînd sfera de hidratare a acestora). Această comportare a fost interpretată prin formarea unui complex de sferă exterioară cu punte:



[1]) J. Halpern, Legare, R. W. Lumry, *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 680 (1963).

Ionul alcalin care intră în punte reduce repulsia electrostatică dintre ionii reactanți, ceea ce ușurează apropierea dintre ei, servind totodată și la transferul electronului. Aceeași ordine a efectului ionilor alcalini se păstrează și la reacția dintre $[^*Fe(CN)_6]^{---} + [Fe(CN)_6]^{----}$. Potențialul redox al sistemului fero-fericianura de K măsurat în prezența ionilor alcalini crește de la Li^+ la Cs^+, adică în ordinea în care crește și viteza de reacție[1]).

Este de menționat că această reacție de schimb este o reacție rapidă, chiar și în absența catalizatorilor. Aceasta se datorește identității distanțelor Fe—C din cei doi complecși

Deoarece mecanismul de sferă exterioară nu implică deplasarea liganzilor, proces cu mult mai lent, însemană că cele mai rapide reacții cu transfer de electron trebuie considerate ca decurgînd printr-un astfel de mecanism.

În reacția $Co(CN)_5X^{---} + V(H_2O)_6^{++}$, în care X poate fi Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, N_3^-, H_2O, s-a pus în evidență formarea unui intermediar nestabil $Co(CN)_5^{---}$ și a produsului de reacție $V(H_2O)_5X^+$. Similitudinea valorilor constantelor de viteză pentru oricare X din serie, sugerează că etapa determinantă trebuie să fie pierderea unei molecule coordinată de H_2O din complexul $V(H_2O)_6^{++}$, ceea ce conduce la ideea unui mecanism de sferă interioară.

II. *Transfer prin sfera interioară.* În acest caz, în complexul activat se modifică sfera de coordinare, cei doi reactanți legîndu-se printr-o „punte" formată din unul din liganzi, de aceea acest mecanism se mai numește și de „transfer prin complex activat în punte". Într-o astfel de structură, ligandul din punte aparține deopotrivă sferei de coordinare a ambilor ioni metalici. A devenit clasic exemplul reacției studiate de Taube și colab.[2]) între o pentamină de Co(III) și Cr^{++}, care în soluții acidulate decurge în conformitate cu schema generală:

$$(NH_3)_5CoCl^{++} + Cr(H_2O)_6^{++} + 5H^+ \rightarrow [(NH_3)_5Co \ldots Cl \ldots Cr(H_2O)_5]^{++++} \rightarrow$$

$$\rightarrow Co(H_2O)_6^{++} + CrCl(H_2O)_5^{++} + 5NH_4^+ \qquad \text{(XXII, 2—13)}$$

Ligandul Cl din puntea dintre cei doi atomi metalici contribuie la reducerea forțelor de repulsie dintre ei și permite delocalizarea orbitalelor ionilor metalici. Argumentele care au servit în favoarea formării unui complex activat în punte sînt următoarele:

a) Oxidantul $Co(NH_3)_5Cl^{++}$ este deosebit de inert la substituție, reacția sa de hidroliză caracterizîndu-se printr-un $t_{1/2} \simeq 36$ ore, în timp ce reducătorul $Cr(H_2O)_6^{++}$ își schimbă ligandul extrem de rapid, $t_{1/2} \simeq 10^{-4}$s. De aceea, Cl^- poate intra în sfera de liganzi a reducătorului, fără să părăsească sfera de liganzi a oxidantului[3]). Acest ligand care servește drept punte la trecerea electronului, rămîne apoi atașat la complexul de Cr(III) care se formează, fiind un complex rezistent la substituție. În schimb, complexul de Co(II) care rezultă este foarte labil la substituție și se eliberează ușor de moleculele de NH_3, care trec în soluție sub forma ionului NH_4^+.

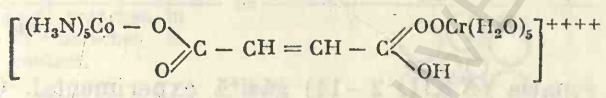
---

[1]) M. Shaporer, G. Ron, A. Lowenstein, G. Navon, *Inorg.Chem.*, **4**, 361(1965).
[2]) H. Taube, H. Myers, R. L. Rich, *J.Am.Chem.Soc.*, **75**, 4118 (1953).
[3]) G. Niac și colab., „Chimie fizică", vol. 3, București, 1970.

b) S-a introdus în soluție $*Cl^-$ și nu a fost regăsit în complexul format $CrCl(H_2O)_5^{++}$, ceea ce arată că acesta provine de la complexul inițial de Co(III) și nu din soluție în urma unei reacții între Cr(III) și Cl^-. Aceasta presupune neapărat existența unei legături Co—Cl ca și Cl—Cr în complexul activat.

c) Experimente similare efectuate pornind de la complecși în care Cl a fost înlocuit cu ceilalți halogeni, au arătat că vitezele de reacție se modifică, crescînd în seria $F < Cl < Br < I$, ceea ce pledează pentru transferul de electron prin ligand și nu direct între cei doi atomi metalici.

În alte combinații complexe s-a constatat că și alți liganzi ca CN^-, SO_4^{--}, PO_4^{---}, H_2O pot servi drept punte. Ligandul X^- mai poate fi și un anion organic. S-a observat, spre exemplu, că dacă anionul este fumarat sau *p*-ftalat, viteza de reacție este mult mai mare decît cu anionii altor acizi carboxilici. Această comportare a fost interpretată prin formarea unui intermediar în punte, electronul fiind transferat prin „conducție" prin sistemul de electroni π ai dublelor legături conjugate, ca de ex. în



Transferul de electron este însoțit de hidroliza esterului cu încorporarea grupării metil și a acidului în sfera de coordinare a complexului de Cr(III). S-a mai observat că viteza reacției mijlocită prin fumarat sau *p*-ftalat este accelerată de acizi, deoarece în aceste condiții se protonează oxigenul carboxilic adiacent la Co(III), ceea ce accentuează conjugarea.

Dacă se folosește ca reducător $Cr(dip)_3^{++}$ sau $V(dip)_3^{++}$ în loc de $Cr(H_2O)_6^{++}$, nu se mai observă hidroliza, deci o indicație că mecanismul prin transfer de electroni se schimbă în cel de sferă exterioară. În anumite sisteme ca de ex.: $Co(NH_3)_5(H_2O)^{+++} + SO_4^{--}$ a fost măsurată viteza la care un complex de sferă exterioară se schimbă într-unul de sferă interioară[1]).

În complecșii de sferă interioară, ligandul din punte se deplasează de la oxidant la reducător, în timp ce electronul se transferă în sens invers, de la reducător la oxidant.

O altă reacție bine studiată [2]) este:

$$*Co(NH_3)_6^{+++} + Co(NH_3)_6^{++} \rightarrow *Co(NH_3)_6^{++} + Co(NH_3)_6^{+++}$$

pentru care s-a folosit tehnica marcării cu ^{60}Co.

Viteza de reacție obținută experimental verifică ecuația cinetică:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{obs}[*Co(NH_3)_6^{+++}][Co(NH_3)_6^{++}]}{[H^+]}, \quad \text{(XXII, 2—14)}$$

[1]) H. Taube, F. A. Posey, *J.Am.Chem.Soc.*, **75**, 1463 (1953).
[2]) N. S. Biradar, D. R., Strank, M. S. Vaydia, *Trans.Faraday Soc.*, **58**, 2421 (1967).

care arată că etapa determinantă de viteză este reacția dintre $Co(NH_3)_6^{++}$ și o pereche de ioni formată din ionul $Co(NH_3)_6^{+++}$ și OH^- pentru care constanta de asociere K_a este cunoscută[1]). Aceasta înseamnă că viteza care se urmărește experimental este a acestei din urmă reacții care are expresia:

$$\frac{dx}{dt} = k_2\,[{}^*Co(NH_3)_6^{+++}, OH^-]\,[Co(NH_3)_6^{++}], \quad \text{(XXII, 2—15)}$$

Înlocuind concentrația perechii de ioni funcție de K_a, se obține:

$$\frac{dx}{dt} = k_2\,K_a\,[{}^*Co(NH_3)_6^{+++}]\,[Co(NH_3)_6^{++}]\,[OH^-] \quad \text{(XXII, 2—16)}$$

sau încă dacă se ia în considerație produsul ionic al apei K_{H_2O}:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 K_a K_{H_2O}[{}^*Co(NH_3)_6^{+++}]\,[Co(NH_3)_6^{++}]}{[H^+]} = \frac{k_{obs}[{}^*Co(NH_3)_6^{+++}][Co(NH_3)_6^{++}]}{[H^+]},$$

adică tocmai ecuația (XXII, 2—14) găsită experimental. Cum

$$k_{obs} = k_2\,K_a K_{H_2O}, \quad \text{(XXII, 2—17)}$$

rezultă imediat posibilitatea evaluării lui k_2. Din variația cu temperatura a fiecărei din aceste constante s-a putut determina energia de activare a procesului bimolecular k_2, și anume:

$$E = E_{obs} - \Delta H_a - \Delta H_{H_2O} = 30{,}1 - 11{,}7 - 5{,}8 = 12{,}6 \pm 1{,}6 \text{ kcal/mol}$$

și un coeficient preexponențial A egal cu $1{,}27 \cdot 10^6\,M^{-1}\cdot s^{-1}$ pentru o tărie ionică egală cu unitatea (și deci mai mic pentru $J = 0$) în bună concordanță ca ordin de mărime cu valoarea caracteristică pentru reacțiile între ioni $z_A z_B = 4$.

S-a constatat că viteza de schimb de electron este foarte mică la acești amoniacați, comparativ cu cea a acvocomplecșilor de Co(III). Acest rezultat a fost corelat cu necesitatea respectării unor reguli de tranziție cerute de mecanica cuantică pentru procesele cu transfer de electron.

Se știe că nivelele de energie între care se produce tranziția trebuie să aibă aceeași multiplicitate derivată din același spin total[2]). Dacă în urma transferului de electron se schimbă spinul total, transferul respectiv este interzis, deci probabilitatea de a se produce este foarte mică. Astfel, în reacția de schimb de electron dintre amoniacații de Co(II) și Co(III) viteza este extrem de mică, $k = 10^{-10}\,M^{-1}\cdot s^{-1}$ întrucît Co(III) are spinii împerecheați, în timp ce Co(II) posedă trei spini necuplați. Pentru ca transferul să poată avea loc trebuie ca unul din ioni să treacă în stare excitată, ceea ce necesită un surplus de energie greu de realizat în cîmpul mij-

[1]) H. Taube, F. A. Posey, op. cit.

[2]) Vol. I, 2.

lociu al liganzilor de amoniac. În schimb, în cazul acvocomplecșilor, deci al unor liganzi cu cîmp slab, scindarea nivelelor d este mică și se poate trece relativ ușor de la complecși cu spin mic prin promovarea electronului de pe nivelul t_{2g} pe nivelul e_g, la complecși cu spin mare (pentru complecșii octaedrici considerați) [1]). De aceea și viteza de schimb de electron este corespunzător mult mai mare, $k = 0{,}75\ M^{-1} \cdot s^{-1}$. Extrapolînd în cazul unor liganzi cu cîmp puternic (de ex. : fenantrolină sau dipiridil) este favorizată forma de spin mic în ambele stări de valență, încît transferul de electron este ușurat. Ca atare, procesul este mai rapid, caracterizat de o constantă de viteză $k = 1{,}1\ M^{-1} \cdot s^{-1}$.

În figura XXII—7 sînt prezentate schematic cîteva din cazurile care se pot întîlni în reacțiile cu transfer de electron ale ionilor simpli.

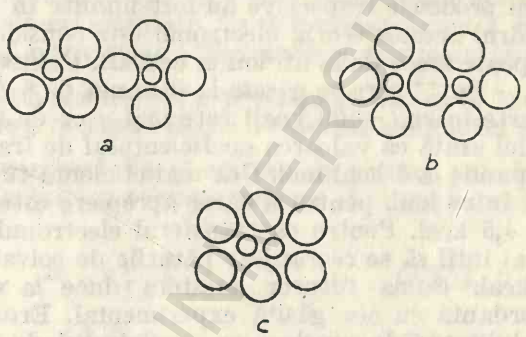


Fig. XXII —7.— Tipuri de perechi de ioni în mecanismele cu transfer de electron : *a*) perechea de sferă exterioară ; *b*) perechea în punte ; c) perechea în contact.

Se vede că în cazul (a) ambii ioni își păstrează sferele lor de solvatare intacte, în cazul (b) cei doi ioni au cel puțin o moleculă de solvent în comun, iar în cazul (c) ionii sînt în contact intim înconjurați de o pătură comună de molecule de solvent.

Studiile privind procesele cu transfer de electron au condus la elaborarea unor teorii privitoare la cele două tipuri de mecanisme.

2.3. TEORII PRIVIND REACȚIILE CU TRANSFER DE ELECTRON

Libby[2]) încearcă o tratare teoretică bazată în special pe rezultatele experimentale de la studiul reacțiilor de schimb izotopic. El observă că reacțiile de acest gen sînt mai lente cînd au loc între ionii cu volum mic, comparativ cu reacțiile între ionii cu volum mare, cum sînt complecșii. Libby explică aceasta în baza principiului Franck-Condon și anume: transferul electronului se efectuează în circa 10^{-15} s, adică într-un timp de aprox. 100 de ori mai scurt decît cel necesar pentru rearanjarea moleculelor de solvent în jurul ionilor reactanți la formarea complexului activat, cînd se modifică sarcina în urma transferului. Apare astfel o stare de energie ridicată care constituie bariera de reacție, ce va fi mai mare pentru ionii cu volum mic, întrucît sînt mai puternic solvatați decît cei

[1]) G. Niac și colab., „Chimie fizică", vol. 3, București 1970, p. 412.
[2]) W. F. Libby, *J.Phys.Chem.*, 56, 863 (1952).

cu volum mare. Diversele teorii care au fost elaborate tratează procesele cu transfer de electron fie ca procese adiabatice, fie neadiabatice.

Pentru energii de interacție în jur de 1 kcal/mol, coeficientul de transmisie $\varkappa$ este aproximativ unu și reacția este adiabatică. Cum cele mai multe reacții chimice implică energii destul de mari, ele pot fi oricum tratate ca adiabatice. O astfel de teorie nu consideră electronul ca o particulă discretă, ci sistemul evoluează în mod continuu de la o stare la alta, trecînd prin complexul activat pînă la produșii finali. Astfel, pentru sistemul $Fe^{++} - Fe^{+++}$ se vor realiza stări intermediare de tipul $Fe^{x} - F^{(5-x)+}$, în care x variază treptat de la 2 la 3. Hush[1]) a elaborat o teorie de acest tip.

Pentru energii de interacție suficient de slabe $\varkappa$ are valoare subunitară și procesele respective au fost numite în mod eronat neadiabatice[2]). În cadrul acestor teorii, electronul este considerat ca o particulă discretă care poate trece de la un ion la celălalt. Pentru exemplul ionilor hidratați $Fe^{++} - Fe^{+++}$ care se găsesc la distanță de 6 Å, bariera de energie dintre ei foarte mare (~400 kcal) este mai ușor de tunelat decît de escaladat; calculul arată că valoarea coeficientului de transmisie foarte mic ($5 \cdot 10^{-7}$) corespunde la 5 kcal/mol. Cea mai eficientă tunelare este la o distanță de 4,2 Å între ioni, pentru a căror apropiere este necesară energia liberă de circa 4,5 kcal. Pentru ca transferul electronului să aibă loc trebuie însă ca mai întîi să se rearanjeze păturile de solvatare, ceea ce necesită circa 6,5 kcal. Suma tuturor acestora duce la valoarea de aprox. 16 kcal, concordantă cu cea găsită experimental. Eroarea care se face asimilînd probabilitatea de tunelare cu coeficientul de transmisie a fost analizată în detaliu de Marcus.

Tratarea cea mai corectă a procesului cu transfer de electron presupune că interacția între reactanți este suficient de puternică pentru a putea fi considerată adiabatică și suficient de slabă pentru a avea un efect neglijabil asupra energiei libere de activare ΔG_x^*. O astfel de presupunere este însă valabilă practic numai pentru reacțiile de sferă exterioară. Cea mai importantă teorie este a lui Marcus[3-5]). Ea se referă exclusiv la reacțiile în care suprapunerea orbitalelor electronice ale reactanților este mică în complexul activat deci la reacțiile cu transfer de sferă exterioară. În acest caz, funcția de undă a electronului în complexul activat va fi o combinație liniară $\psi_{reac} + c\psi_{prod}$. Se poate arăta că aceasta este soluția corespunzătoare, numai dacă energia totală a sistemului este aceeași pentru orice configurație atomică. Cum cele două stări implicate au aceeași configurație atomică diferind numai prin configurațiile electronice, iar energia în sens termodinamic este media tuturor configurații lor atomice, ea trebuie să fie aceeași pentru ambele configurații electronice și egală cu energia totală: $E_{tot} = E_{reac} + E_{prod}$. Aceasta înseamnă că pentru o anumită configurație atomică deci și a complexului activat,

---

[1]) N. S. Hush, *Trans.Faraday Soc.*, **57**, 557 (1961).

[2]) I. D. Clark, R. P. Wayne, în „Comprehensive Chemical Kinetics", Ed. C. H. Bamford, C.F.H. Tipper, Amsterdam, New York, London. vol. 2, 1969, p. 341.

[3]) R. A. Marcus, *J.Chem.Phys.*, **24**, 979 (1956); **26**, 867 (1957); **67**, 853 (1963); **41**, 2624 (1964); **43** 679 (1965); **43**, 2654 (1965); **52**, 2803 (1970); **71**, 891 (1968).

[4]) R. A. Marcus, *Canad.J.Chem.*, **67**, 853 (1963).

[5]) R. A. Marcus, *Discuss.Faraday.Soc.*, **29**, 21 (1960).

energia totală a sistemului este aceeași. Această condiție energetică impune însă o restricție severă pentru solvatarea complexului activat. Configurația moleculelor de solvent trebuie să se realizeze astfel ca energia totală a celor două stări să fie aceeași. Dacă se notează cu $\overset{*}{X}$ și X stările corespunzătoare celor două configurații electronice rezultate una din alta în urma transferului de electron, dar care au aceeași configurație atomică, reacția trebuie privită decurgînd prin două stări intermediare succesive. Astfel, cînd reactanții se găsesc în poziții vecine, o fluctuație convenabilă a solventului poate determina formarea complexului activat $\overset{*}{X}$, cu configurația perechii reactante plus a solventului.

Starea $\overset{*}{X}$ are două posibilități: fie să reformeze reactanții prin dezorganizarea unor molecule de solvent orientate, fie să formeze starea X printr-o tranziție a electronului, noua stare avînd aceeași configurație atomică cu $\overset{*}{X}$, dar cu configurația electronică a produșilor. Starea X are de asemenea două posibilități de a acționa: fie de a reforma complexul activat $\overset{*}{X}$ printr-o tranziție electronică, fie să conducă la produși prin îndepărtarea unora de ceilalți. În lumina aceasta, schema de reacție poate fi privită astfel:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \overset{*}{X} \qquad \text{(XXII, 2—18)}$$

$$\overset{*}{X} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} X \qquad \text{(XXII, 2—19)}$$

$$X \xrightarrow{k_3} \text{produși} \qquad \text{(XXII, 2—20)}$$

Viteza totală de reacție este ca la orice proces bimolecular:

$$v_{A(B)} = k_{bi}\, c_A c_B \qquad \text{(XXII, 2—21)}$$

dacă se exprimă în raport cu unul din reactanți. Ea însă se mai poate scrie și în raport cu produșii de reacție, adică:

$$v_{pr} = k_3 c_X. \qquad \text{(XXII, 2—22)}$$

Evident, cele două viteze sînt egale:

$$k_{bi} c_A c_B = k_3 c_X. \qquad \text{(XXII, 2—23)}$$

Aplicînd principiul staționarității asupra celor două stări intermediare se obțin concentrațiile acestora c_X^* respectiv c_X:

$$\frac{dc_X^*}{dt} = k_1 c_A c_B - c_X^*(k_{-1} + k_2) + k_{-2} c_X = 0, \qquad \text{(XXII, 2—24)}$$

$$\frac{dc_X}{dt} = k_2 c_X^* - (k_{-2} + k_3) c_X = 0, \qquad \text{(XXII, 2—25)}$$

$$c_X^* = \frac{k_1 c_A c_B + k_{-2} c_X}{k_{-1} + k_2}, \qquad \text{(XII, 2—26)}$$

$$c_X = \frac{k_2 c_X^*}{k_{-2} + k_3} = \frac{k_2(k_1 c_A c_B + k_{-2} c_X)}{(k_{-2} + k_3)(k_{-1} + k_2)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau încă:

$$c_X = \frac{k_1 k_2 \, c_A c_B}{k_{-2} k_{-1} + k_3 k_{-1} + k_3 k_2}, \qquad \text{(XXII, 2—27)}$$

Înlocuind expresiile lui c_X^* și c_X în relația (XXII, 2—23), se obține pentru constanta bimoleculară k_{bi} a reacției cu transfer de electron:

$$k_{bi} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_2 k_3} \qquad \text{(XXII, 2—28)}$$

sau împărțind prin $k_2 k_3$ numărătorul și numitorul:

$$k_{bi} = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2} + \frac{k_{-2} k_{-1}}{k_2 k_3}} = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2}\left(1 + \frac{k_{-2}}{k_3}\right)}. \qquad \text{(XXII, 2—29)}$$

Cum în secvența de reacții considerată procesul k_2 este mult mai probabil decît k_{-1}, deci $k_2 \geqslant k_{-1}$, rezultă din ecuația (XXII, 2—29):

$$k_{bi} \simeq k_1. \qquad \text{(XXII, 2—30)}$$

În cazul în care nu se face această aproximare trebuie cunoscute toate constantele de viteză ale etapelor individuale. În acest scop, însă trebuie să se facă apel la tratarea matematică a polarizării de neechilibru, dezvoltată de Marcus[1]).

2.3.1 DETERMINAREA CONSTANTELOR DE VITEZĂ ELEMENTARE DUPĂ MARCUS

Pentru evaluarea lui k_{-1} se pot imagina două căi, ambele conducînd la același rezultat. Astfel, o primă cale este de a considera evadarea din cușca solventului a unuia din partenerii „perechii de întîlnire". Această evadare este posibilă, dată fiind vibrația perechii de întîlnire de 10^{13} s^{-1}, cînd se ciocnește de pereții cuștii și poate scăpa în afara ei cu o constantă de viteză $\alpha \times 10^{13}\ s^{-1}$, α fiind probabilitatea de evadare.

A doua cale ar fi mișcarea de dezorganizare a solventului, care distruge polarizarea potrivită pentru starea de tranziție. În concordanță cu teoria lui Marcus, reactanții inițiali și starea intermediară $\overset{*}{X}$ înconjurați de moleculele puternic legate ale solventului sînt considerate sferice cu o structură internă privită într-o primă aproximație, invariabilă în timpul reacției. Solventul din interiorul sferei se găsește într-o stare de saturare electrică. Variația în energia de solvatare la trecerea de la reactanți la starea de tranziție provine din schimbarea polarizării mediului în afara sferelor.

---

[1]) R. A. Marcus, *J.Chem.Phys.*, 24, 979 (1964).

Se știe că, polarizarea totală a unui lichid constă dintr-o sumă de trei termeni: polarizarea electronică, atomică și de orientare. Timpul necesar pentru atingerea unei distribuții de echilibru a sarcinilor în raport cu fiecare din aceste tipuri este: 10^{-15}, 10^{-13}, respectiv 10^{-11} s. Așa cum s-a mai arătat, transferul de electron se face extrem de rapid și corespunzător și distribuția sarcinilor în sistem, astfel încît numai polarizarea electronică și uneori și cea atomică pot să-și atingă valorile de echilibru corespunzătoare noii stări a sistemului. Teoria lui Marcus pleacă tocmai de la această ipoteză.

Dacă polarizarea atomică are o valoare necorespunzătoare, starea $\overset{*}{X}$ va fi distrusă prin disocierea ei și deci, k_{-1} va fi de ordinul 10^{13} s^{-1}, adică la fel cu cel de la mecanismul evadării din cușca solventului. Considerații similare se pot face și pentru procesul (XXII, 2—20), adică al disocierii celuilalt intermediar X în produșii de reacție. Urmează de aici că:

$$k_{-1} = k_3 \simeq 10^{13}\ s^{-1}.$$

Pentru evaluarea constantei de viteză k_1 se ia în considerație faptul că fiecare din cei doi reactanți aduc cîte trei grade de libertate de translație în perechea de întîlnire. Aceste șase coordonate se transformă în trei grade de libertate de translație ale centrului de greutate al celor doi reactanți din pereche, două grade de libertate de rotație în jurul acestui centru și un grad de libertate de vibrație rezultat din vibrația reactanților unul față de celălalt în cușca solventului.

Dacă s-ar cunoaște constanta de echilibru $K_1 = k_1/k_{-1}$, cum k_{-1} este evaluat, ar rezulta imediat valoarea constantei k_1. Pentru calcularea constantei de echilibru sînt necesare funcțiile de partiție ale speciilor implicate în echilibru. Funcția de partiție pentru cele trei grade de libertate de translație a oricăruia din participanții la echilibrul din soluție, exprimată în concordanță cu teoria volumului liber este:

$$(2\pi\, m_i kT/h^2)^{3/2}(V_l/N_i), \qquad \text{(XXII, 2—31)}$$

în care V_l este volumul liber, N_i numărul de molecule din reactantul i, iar m_i masa acestuia. Pentru cei doi reactanți și intermediarul $\overset{*}{X}$, aceste mărimi sînt: N_A, m_A și N_B m_B, respectiv N^*_X, $(m_A + m_B)$. Evident, pentru stările lor standard: $N_A/V = N_B/V = N^*_X/V = 1$.

Funcția de partiție de rotație cum s-a arătat [1]) este $8\pi^2\mu\, r^2 kT/h^2$ în care $\mu = m_A m_B/(m_A + m_B)$, iar r distanța dintre centrele de greutate ale celor doi reactanți. Funcția de partiție de vibrație în interiorul cuștii solventului este egală cu unitatea. Aceste date conduc pentru constanta de echilibru k_1 la expresia:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[2\pi (m_A + m_B)_{mediu}\, kT/h^2]^{3/2} V_l V^{-1} (8\pi^2\mu\, r^2_{\overset{*}{X}} kT/h^2)\, e^{-\Delta\overset{*}{G}/kT}}{(2\pi m_A kT/h^2)^{3/2} V_l V^{-1} (2\pi m_B kT/h^2)^{3/2} V_l V^{-1}}, \qquad \text{(XXII, 2-32)}$$

[1]) Vol. II, 1.

în care $\Delta\overset{*}{G}$ este energia liberă de activare de exces, desemnînd o mărime în exces față de ceea ce ar trebui să fie dacă starea intermediară ar fi complexul de ciocnire a două particule neutre, nereactive, din soluție. Ea este corelată cu energia liberă de activare ΔG_X^* prin relația:

$$\Delta G_X^* = \Delta\overset{*}{G} + RT \ln \frac{kT}{Z_l h \rho}, \qquad \text{(XXII, 2—33)}$$

în care ρ este un factor statistic adimensional de valoare aproximativ unu, iar Z_l frecvența ciocnirii între două specii fără sarcină de concentrație egală cu unitatea.

Explicitînd binomul din paranteza ecuației (XXII, 2—32), dacă se mai ține cont și de faptul că $k_{-1} \simeq 10^{13}\ s^{-1}$, deci aproximativ kT/h se obține:

$$k_1 = r^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} \frac{V}{V_l} e^{-\Delta\overset{*}{G}/kT}. \qquad \text{(XXII, 2—34)}$$

Se observă că factorul preexponențial are semnificația numărului de ciocniri din faza lichidă:

$$k_1 = Z_l\ e^{-\Delta\overset{*}{G}/kT}. \qquad \text{(XXII, 2—35)}$$

Fără a mai intra în detalii de calcul, teoria lui Marcus conduce pentru cealaltă constantă de echilibru $K_2 = k_2/k_{-2}$, la o valoare foarte apropiată de unitate.

2.3.2. COMPONENTELE ENERGIEI LIBERE DE ACTIVARE

Deoarece în mecanismul cu transfer de sferă exterioară nu sînt implicate ruperi și formări de legături covalente, interacțiile electronice între reactanți fiind foarte slabe pot fi neglijate. În schimb, un aport important îl aduce componenta provenită din respectarea principiului Franck-Condon „al tranziției pe verticală". În consecință, tranziția între

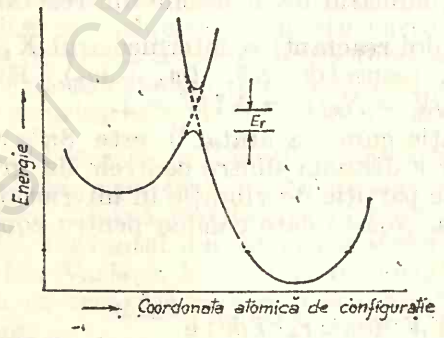


Fig. XXII—8. — Suprafața de energie potențială a funcțiilor de undă ale reactanților și produșilor în procesele cu transfer de electron.

cele două stări are loc numai în vecinătatea regiunii de intersecție, unde stările respective au configurațiile atomice și energiile echivalente (vezi fig. XXII—8).

Din acest motiv, formarea complexului activat necesită o cheltuială de energie liberă de reorganizare, $\overset{*}{\Delta G}_{reorg}$, a celor doi reactanți pentru a forma o configurație în complexul activat, echivalentă cu cea din produși. Acest lucru necesită însă reorganizarea atît a păturii interioare de liganzi coordinați, care implică consumul $\overset{*}{\Delta G}_{r\,in}$, cît și a păturii exterioare formată din moleculele solvatante, care necesită energia liberă $\overset{*}{\Delta G}_{r\,ex}$. Prin urmare, energia liberă de activare poate fi scrisă sub forma:

$$\Delta G^{*}_{X} = \overset{*}{\Delta G}_{r\,ex} + \overset{*}{\Delta G}_{r\,in} + \overset{*}{\Delta G}_{c}. \qquad \text{(XXII, 2—36)}$$

Ultimul termen include în el toate celelalte tipuri de contribuție dintre care cele mai importante sînt $\overset{*}{\Delta G}_{el}$ și $\overset{*}{\Delta G}_{J}$ tratate pe larg în capitolul XVIII.

Obiectivul principal al calculelor constă în a găsi valoarea minimă a energiei libere a stării de tranziție, în condițiile în care polarizarea mediului nu poate urma schimbarea distribuției sarcinilor provenită de pe urma transferului de electron. Această valoare minimă dă probabilitatea maximă de formare a intermediarilor $\overset{*}{X}$, X din reactanți.

Fără a mai prezenta desfășurarea laborioasă a calculelor lui Marcus, se ajunge în final la următoarea expresie a energiei libere minime $\overset{*}{\Delta G}_{r\,ex}$ necesară pentru atingerea configurației de neechilibru a moleculelor de solvent din pătura exterioară de solvatare, convenabilă complexului activat:

$$\overset{*}{\Delta G}_{r\,ex} = \frac{(\Delta z)^2 e^2}{4}\left(\frac{1}{2\overset{*}{a}_A} - \frac{1}{2\overset{*}{a}_B} - \frac{1}{r^{*}_{X}}\right)\left(\frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}}\right), \qquad \text{(XXII, 2—37)}$$

în care Δz este numărul de electroni transferați, $\overset{*}{a}_A$, $\overset{*}{a}_B$ razele reactanților în complexul activat în care $a = r + 2r_{H_2O}$ adică suma dintre raza ionului din cristal și diametrul moleculei de H_2O, iar $r^{*}_{X} = \overset{*}{a}_A + \overset{*}{a}_B$. În expresia de mai sus, ε_{st} este constanta dielectrică obișnuită, statică, iar ε_{opt} constanta dielectrică optică egală cu pătratul indicelui de refracție n^2 al solventului. Cum pentru cei mai mulți solvenți $1/\varepsilon_{st}$ reprezintă numai cîteva procente din $1/n^2$, $\overset{*}{\Delta G}_{r\,ex}$ este practic nealterată de vreo saturare dielectrică în sfera exterioară.

În cazul concret al reacțiilor de schimb izotopic, adică $a_A = a_B \simeq r$, iar $r^{*}_{X} \simeq 2r$, ecuația (XXII, 2—37) devine

$$\overset{*}{\Delta G}_{r\,ex} = \frac{(\Delta z)^2 e^2}{4 r^{*}_{X}}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon_{st}}\right), \qquad \text{(XXII, 2—38)}$$

relație în care $r^{*}_{X} \simeq 3{,}5$ Å pentru cei mai mulți ioni metalici coordinați cu H_2O.

Contribuția de reorganizare a sferei interioare la energia liberă de activare se datorește schimbărilor din geometria ligandului la formarea unui complex activat adecvat.

Evaluarea ei necesită cunoașterea constantelor de forță ale vibrațiilor ligand — ion metalic. Teoria lui Marcus conduce la următoarea expresie pentru energia liberă de reorganizare a păturilor interioare coordinate, din reactanți:

$$\Delta \overset{*}{G}_{r\,in} = \Delta \overset{*}{U}_{in} - kT \frac{F_X^*}{F_v}, \qquad \text{(XXII, 2—39)}$$

în care $\Delta \overset{*}{U}_{in}$ este diferența între energia potențială a păturilor interioare de coordinare din complexul activat și din reactanții inițiali. F_v sînt funcțiile de partiție de vibrație ale păturilor interioare coordinate.

O tratare simplificată a lui Sutin[1]) dă expresia variației $\Delta \overset{*}{G}_{r\,in}$ pentru o reacție de schimb izotopic monoelectronică, presupunînd că singura mișcare în pătura interioară de coordinare este vibrația simetrică și armonică a liganzilor. În aceste condiții se poate neglija termenul care include funcțiile de partiție vibrationale din ec. (XXII, 2—39) și deci, se poate determina energia necesară pentru reorganizarea păturilor interioare corespunzătoare anumitor lungimi de legături și constante de forțe[2]). Un exemplu care să ilustreze această afirmație este reacția de schimb:

$$Me^{z_A}(H_2O)_n + Me^{z_B}(H_2O)_n \rightleftharpoons Me^{z_B-1}(H_2O)_n + Me^{z_A+1}(H_2O)_n \qquad \text{(XXII, 2—40)}$$

în care electronul se transferă de la ionul hidratat Me^{z_A} la Me^{z_B}. Pentru ca principiul Franck-Condon să fie respectat, distanțele de echilibru metal-ligand d ale celor doi reactanți trebuie să se ajusteze la o valoare medie d_X^* în complexul activat. În acest caz, $\Delta \overset{*}{G}_{r\,in}$ devine:

$$\Delta \overset{*}{G}_{r\,in} = \frac{nf_A}{2}(d_A - d_X^*)^2 + \frac{nf_B}{2}(d_B - d_X^*)^2, \qquad \text{(XXII, 2—41)}$$

în care n este numărul liganzilor coordinați, f_A, f_B sînt constantele forțelor de legătură $Me^{z_A} - O$ și $Me^{z_B} - O$ dintre atomul metalic și atomul de oxigen cel mai apropiat din molecula de H_2O, iar d_A, d_B lungimea de echilibru a acestor legături. În figura XXII—9 este redată schematic reorganizarea păturii interioare de solvatare.

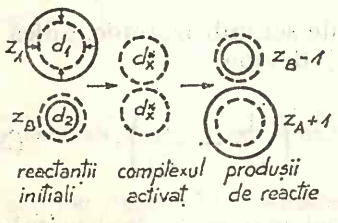


Fig. XXII—9. — Diagrama reorganizării păturii interioare de solvatare a complexului activat.

[1]) N. Sutin, *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **13**, 285 (1962).
[2]) N. Sutin, op. cit.

Contururile punctate din figură se referă la păturile de solvatare ale complexului activat. Se poate ușor înțelege că, datorită fluctuației termice a dimensiunilor păturilor în jurul valorii de echilibru, are loc o reorganizare întîmplătoare a păturilor dintre care unele corespund distribuției de sarcină din complexul $\overset{*}{X}$; atunci, electronul se poate transfera de la agentul reducător la oxidant. Cu alte cuvinte, din numărul mare de perechi de particule cu sarcinile z_A și z_B a căror mărimi sînt guvernate de o distribuție statistică, numai acele perechi pot participa la reacția cu transfer de electron, ale căror pături au dimensiuni convenabile pentru complexul activat. Această concluzie arată că, și în cazul în care reorganizarea păturii de solvatare a reactanților nu poate avea loc în timpul procesului de activare, reacția se petrece totuși datorită fluctuațiilor moleculelor de solvent din jurul partenerilor reactanți, care pot asigura o energie liberă minimă de solvatare stării de tranziție. Așadar, punînd condiția de minim pentru variația energiei libere de reorganizare în raport cu mărimea razei sferei d_X^*:

$$\frac{\partial \overset{*}{G}_{r\,in}}{\partial d_X^*} = 0, \qquad \text{(XXII, 2—42)}$$

rezultă valoarea lui d_X^*.

Din soluția acestei ecuații se obține:

$$d_{X\,(min)}^* = \frac{f_A d_A + f_B d_B}{f_A + f_B}, \qquad \text{(XXII, 2—43)}$$

care introdusă în ecuația (XXII, 2—41) conduce la expresia energiei libere minime de reorganizare a păturii interioare de solvatare a cărei valoare se poate calcula imediat dacă se cunosc d_A, d_B, f_A și f_B. Astfel:

$$\Delta \overset{*}{G}_{r\,in} = \frac{n f_A f_B (d_A - d_B)}{2(f_A + f_B)}. \qquad \text{(XXII, 2—44)}$$

Sutin a calculat în acest mod pe $\Delta \overset{*}{G}_{r\,in}$ pentru reacția de schimb $Fe^{++} + Fe^{+++}$ în apă, în care cei doi cationi sînt de fapt hexacvocomplecșii de Fe(II) și Fe(III). Folosind pentru f_A și f_B valorile $1{,}49 \cdot 10^5$ dyn/cm și $4{,}16 \cdot 10^5$ dyn/cm, iar pentru distanțele Fe — O din cei doi complecși 2,21 Å și 2,05 Å, din ecuația (XXII, 2—44) a rezultat $\Delta \overset{*}{G}_{r\,in} = 12{,}1$ kcal/mol. Valoarea aceasta este de două ori mai mare decît $\Delta \overset{*}{G}_{r\,ex} = 6{,}4$ kcal/mol calculată cu ajutorul ec. (XXII, 2—38), în care r_X^* s-a luat ca valoarea medie dintre $a_A = 3{,}59$ Å pentru $Fe(H_2O)_6^{++}$ și $a_B = 3{,}43$ Å pentru $Fe(H_2O)_6^{+++}$.

Evident, dacă la acești doi termeni se adaugă $\Delta \overset{*}{G}_c$ conform ecuației (XXII, 2—36) se poate obține energia liberă de activare a reacției din soluție. În $\Delta \overset{*}{G}_c$ intră în primul rînd $\Delta \overset{*}{G}_{el}$ și $\Delta \overset{*}{G}_J$, deci contribuția

de natură coulombiană la energia liberă. Pentru tării ionice J moderate, $\Delta\overset{*}{G}_{el} \gg \Delta\overset{*}{G}_J$. În cazul reacțiilor cu transfer de electron, între doi ioni cu sarcini pozitive $\Delta\overset{*}{G}_{el}$ este un termen repulsiv și ca atare, aduce o contribuție pozitivă la energia liberă de activare. Astfel, pentru reacția mai sus considerată, la o tărie ionică zero, $\Delta\overset{*}{G}_{el} = 3{,}6$ kcal/mol. Adăugate la ceilalți doi termeni $\Delta\overset{*}{G}_{r\,in}$ și $\Delta\overset{*}{G}_{r\,ex}$, se obține valoarea de 22,1 kcal/mol, adică mai mare decît cea obținută experimental, 16,6 kcal/mol.

De fapt, ΔG^*_X ar fi chiar ceva mai mare dacă se mai iau în considerație și alți termeni posibili din $\Delta\overset{*}{G}_c$ dar contribuția acestora este relativ mică. Valoarea calculată de mai sus, în realitate este ceva mai mică dacă se ține cont de fenomenul de tunelare nucleară. Într-adevăr, deoarece mișcarea nucleilor ligandului cerută de reorganizarea lor pentru satisfacerea principiului Franck-Condon, este mică și bariera de energie prezentată de $\Delta\overset{*}{G}_{r\,in}$ destul de mare, există posibilitatea de rearanjare prin tunelare care reduce valoarea lui $\Delta\overset{*}{G}_{r\,in}$ și într-o oarecare măsură și pe a lui $\Delta\overset{*}{G}_{r\,ex}$. Astfel, Sutin și Wolfsberg[1]) au calculat că tunelarea nucleară reduce pe $\Delta\overset{*}{G}_{r\,in}$ pentru reacția $Fe^{++} + Fe^{+++}$ în soluția apoasă cu 2,2 kcal/mol.

Paralel cu teoria lui Marcus s-au mai dezvoltat și alte teorii care însă departe de a oglindi fenomenul în toată complexitatea lui se dovedesc a fi cazuri particulare ale teoriei lui Marcus.

Teoriile privind reacțiile cu transfer de electron de sferă interioară sînt mult mai puțin numeroase și mai puțin satisfăcătoare. Merită a fi menționată teoria lui Halpern și Orgel [2]) care folosesc teoria perturbațiilor dependente de timp pentru evaluarea probabilității de tranziție, $P_{I,II}(t)$ adică probabilitatea ca sistemul aflat în starea I să treacă în starea II în timpul t, timpul de viață al complexului activat (egal cu $1/k_{-1}$).

După anul 1970 au început să se contureze și alte teorii ale reacțiilor cu transfer de electron. Una dintre ele are ca punct de plecare teoria generală a reacțiilor elaborată de Yamamoto[3]) pentru reacțiile în fază gazoasă, bazată pe mecanica statistică de neechilibru a lui Kubo[4]). Adaptarea ei pentru reacțiile din soluție se datorește lui Schmidt[5,6]) care obține o expresie riguroasă pentru constanta de viteză. Forma generală a acestei expresii este însă inaplicabilă pentru reacțiile chimice obișnuite; calculele existente din literatură se referă la cel mai simplu sistem:

$$H + H^+ \rightarrow H^+ + H$$

---

[1]) N. Sutin, M. Wolfsberg, în „Comprehensiv Chemical Kinetics", Ed. C. H. Bamford, C.F.H. Tipper, vol. 2, 1969. Amsterdam.
[2]) J. Halpern, L. E. Orgel, *Discuss.Faraday.Soc.*, **29**, 32 (1960).
[3]) T. Yamamoto, *J. Chem.Phys.*, **33**, 281 (1960).
[4]) R. Kubo, *J.Phys.Soc.Japan*, **12**, 570 și 1203 (1957).
[5] R. P. Schmidt, *J.Chem.Phys.*, **56**, 2775 (1972).
[6]) R. P. Schmidt, *J.Chem.Soc.Faraday.Trans.* II, **69**, 1104, 1122, 1132 (1973).

Ruff [1-3]) propune un model cu aplicații la ambele tipuri de mecanisme. Întrucît diagrama energetică a sistemului propus de el se aseamănă cu sistemul de benzi al semiconductorilor (benzi de conducție, benzi interzise, benzi de valență), modelul său este denumit „modelul benzilor". Modelul lui Ruff dă o importanță deosebită potențialelor redox ale sistemului în solventul considerat.

3. REACȚII DE POLIMERIZARE ȘI POLICONDENSARE

Reacțiile de polimerizare prin mecanismul lor sînt reacții în lanț, iar din punct de vedere al cineticii formale ele reprezintă un tip special de reacții succesive. Reacțiile de acest tip ce decurg în fază gazoasă au fost tratate în Secțiunea I (cap. XII) dar ele sînt foarte numeroase și în soluție. Caracteristica lor esențială constă în inițierea reacției, generarea așa-numitor purtători de lanț, intermediari de viață scurtă (radicalici sau ionici) care împreună cu reactanții intră într-un anumit ciclu de reacții pentru a forma produșii finali și noi cantități de purtători de lanț. Aceștia din urmă, la rîndul lor, reintră într-un alt ciclu de reacții, care se poate repeta în același mod de multe ori (propagarea lanțului) pînă cînd purtătorul de lanț poate fi deranjat și scos din ciclu prin alte reacții (întreruperea sau terminarea lanțului). Numărul de cicluri de reacții care pot avea loc pînă la întreruperea lanțului este denumit lungimea cinetică a lanțului.

Uneori, simpla adiție a unei molecule la alta conduce la formarea de macromolecule, în care caz avem de-a face cu polimerizarea prin adiție. În această categorie intră de exemplu, reacția dintre un glicol și un acid dicarboxilic, cînd la fiecare adiție are loc eliminarea unei molecule de H_2O; reacția se numește în acest caz de policondensare.

Rezultă deci că reacțiile de polimerizare nu au un mecanism unic. S-ar putea spune că trei tipuri sînt caracteristice polimerizării : mecanismul molecular (de adiție), mecanismul radicalic și mecanismul ionic. Primele două mecanisme sînt caracteristice pentru reacțiile de polimerizare în fază gaz, cărora li se mai adaugă și cel ionic pentru reacțiile ce decurg în fază lichidă.

3.1. MECANISMUL MOLECULAR

Să exemplificăm acest mecanism prin reacția mai sus amintită, dintre etilenglicol și acid succinic :

$$HOOC(CH_2)_2COOH + HO(CH_2)_2OH \rightarrow HOOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OH + H_2O \quad (XXII, 3-1)$$

$$HOOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OH + HOOC(CH_2)_2COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow HOOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_2COOH + H_2O \quad (XXII, 3-2)$$

$$HOOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_2COOH + HO(CH_2)_2OH \rightarrow$$
$$HOOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OOC(CH_2)_2COO(CH_2)_2OH + H_2O \quad (XXII, 3-3)$$

. . . . . .

. . . . . .

[1]) I. Ruff, *J.Phys.Chem.*, **69**, 3183 (1965).
[2]) I. Ruff, *Acta.Chim.Acad.Sci.Hung.*, **47**, 241 (1966).
[3]) I. Ruff, *J.Phys.Chem.*, **72**, 1792 (1968).

Dostal și Raff[1]) au elaborat tratarea teoretică generală pentru cinetica mecanismului molecular de polimerizare. Să notăm fiecare reacție individuală de mai sus sub forma generală :

$$M_m + M_n \rightarrow M_{m+n} \qquad \text{(XXII, 3—4)}$$

în care M_m și M_n reprezintă un lanț ce conține m, respectiv n monomeri. Monomerul inițial M_1 poate fi scos din ciclu printr-o reacție cu el însuși, sau orice altă moleculă, astfel încît viteza netă de dispariție din sistem este :

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k[M_1]^2 + k[M_1][M_2] + \ldots \qquad \text{(XXII, 3—5)}$$

sau încă

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = -k[M_1]\sum_{n=1}^{\infty}[M_n]. \qquad \text{(XXII, 3—6)}$$

Viteza netă de producere a dimerului M_2, ținînd seama că el apare din reacția dintre doi monomeri și dispare printr-o reacție cu o altă moleculă de orice lungime, este :

$$\frac{d[M_2]}{dt} = \frac{1}{2}k[M_1]^2 - k[M_2]\sum_{n=1}^{\infty}[M_n]. \qquad \text{(XXII, 3—7)}$$

Atunci, viteza netă de formare a unui n-mer va fi dată de expresia generală :

$$\frac{d[M_n]}{dt} = \frac{1}{2}k\sum_{s=1}^{s=n-1}[M_s][M_{n-s}] - k[M_n]\sum_{s=1}^{\infty}[M_n]. \qquad \text{(XXII, 3—8)}$$

Însumarea acestor ecuații duce la :

$$\frac{d\sum_{n=1}^{\infty}[M_n]}{dt} = -\frac{1}{2}k\left(\sum_{n=1}^{\infty}[M_n]^2\right). \qquad \text{(XXII, 3—9)}$$

Dacă $[M_1]_0$ este concentrația inițială a monomerului, iar $\sum_{n=1}^{\infty}[M_n]$ este concentrația tuturor moleculelor la timpul t, atunci fracțiunea de reacție f corespunzătoare acestui timp este :

$$f = \frac{[M_n]_0 - \sum_{n=1}^{\infty}[M_n]}{[M_1]_0}, \qquad \text{(XXII, 3—10)}$$

[1]) H. Dostal, R. Raff, *Monatsh.*, 68, 188 (1936). *Z.physik.Chem.*, B 32, 11 (1936).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care ținînd cont de ecuația (XXII, 3 — 9), conduce la :

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{2}\,[M_1]_0\, k(1-f)^2. \qquad \text{(XXII, 3—11)}$$

Prin integrarea acestei expresii se obține :

$$f = \frac{[M_1]_0\, kt}{2 + [M_1]_0\, kt}, \qquad \text{(XXII, 3—12)}$$

iar distribuția polimerilor referitoare pentru orice extensie de reacție, rezultă din :

$$[M_n] = [M_1]_0\, f^{n-1}(1-f)^2, \qquad \text{(XXII, 3—13)}$$

în care $[M_n]$ este concentrația n-merilor din sistem.

La o relație de tipul (XXII, 3—12) se putea ajunge mai ușor, dacă se făcea presupunerea că fiecare reacție din secvența considerată este proporțională cu concentrația glicolului și acidului. Dacă se notează cu c concentrația la timpul t a oricărei din grupările funcționale OH sau COOH, viteza de reacție este dată de :

$$-\frac{dc}{dt} = k\,c^2 \qquad \text{(XXII, 3—14)}$$

sau încă :

$$-\frac{dc}{c^2} = k\,dt, \qquad \text{(XXII, 3—15)}$$

care integrată duce la :

$$\frac{c_0 - c}{c\,c_0} = kt. \qquad \text{(XXII, 3—16)}$$

Să notăm cu f, fracția din grupările funcționale care s-au esterificat la timpul t :

$$f = \frac{c_0 - c}{c_0}. \qquad \text{(XXII, 3—17)}$$

Eliminînd pe c, se obține :

$$\frac{1}{1-f} - 1 = c_0\, k\, t, \qquad \text{(XXII, 3—18)}$$

ecuație a cărei reprezentare grafică, folosind datele experimentale, conduce la o dreaptă, ceea ce arată că presupunerea făcută, că valoarea lui

k este aceeași pentru toate etapele este corectă. Această relație a fost ulterior verificată pe o serie de alte reacții [1]).

În reacțiile de policondensare, așa cum rezultă din secvențele (XXII, 3—1) — (XXII, 3—3), lanțul de propagare se produce ca rezultat al interacției dintre grupele terminale care au caracter polar. Ca atare, este de așteptat ca valoarea constantei dielectrice a mediului să aibă un efect apreciabil la acest tip de reacții. Astfel, dacă efectele specifice de solvent nu sînt puternice, este posibil să se găsească o relație liniară între viteza de policondensare și raportul $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ cum este cazul pentru etapa inițială de la policondensarea clorurilor biacide ale acizilor carboxilici cu glicoli și dioli în exces[2–4]). Se știe că vitezele reacțiilor de policondensare și ale etapelor inițiale de reacție pot fi com-

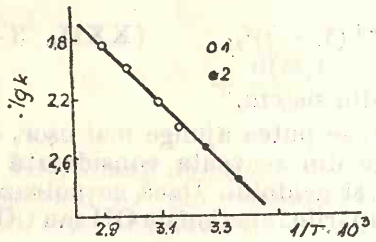


Fig. XXII—10. — Dependența de temperatură a vitezei de reacție în condiții izodielectrice (○, policondensarea la un raport echimolecular de reactanți; ● etapa inițială de reacție în exces de diol).

parate numai în medii de constante dielectrice egale, în care caz, s-au găsit într-adevăr a fi egale. În figura XXII—10 este ilustrat acest lucru prin dependența de temperatură a reacției de policondensare și a etapei inițiale de reacție între clorura de sebacil și propandiol, la valori egale ale constantei dielectrice a mediului $\varepsilon = 3{,}3$.

3.2. MECANISMUL RADICALAR

În principiu, reacția de inițiere poate fi termică, fotochimică sau radiochimică și catalizată. Independent însă de tipul de inițiere, reacțiile de propagare constau în adiția unui radical $\dot{R}$ la dubla legătură a monomerului M. Schema generală de reacție poate fi astfel prezentată:

$$\left.\begin{aligned} \dot{R}_1 + M &\rightarrow \dot{R}_2 \\ \dot{R}_2 + M &\rightarrow \dot{R}_3 \\ &\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \text{lanțul de propagare}$$

$$\dot{R}_m + \dot{R}_n \rightarrow M_{m+n} \text{ terminarea lanțului}$$

---

[1]) P. J. Flory, *J.Am.Chem.Soc.*, **61**, 3334 (1939).

[2]) S. G. Entelis, G. P., Kondrateva, N. M. Chirkov, *Vysokomolekulyarnya Soedineniya*, **3**, 1044 (1961).

[3]) S. G. Entelis, R. P. Tigger, E. Ya. Nevelskii, I. V. Epelbaum, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel Khim Nauk*, **2**, 245 (1963).

[4]) R. P. Tigger, V. V. Evreinov, S. G. Entelis, *Vysokomolekulyarnya Soedineniya*, **8**, 2000 (1966).

de unde rezultă posibilitatea ca masa molară a radicalilor $\dot{R}_1$, $\dot{R}_2$, $\dot{R}_3$ ... să crească pînă la o limită dictată de reacțiile de terminare dintre doi radicali diferiți sau identici.

Reacția de propagare a lanțului în cazul proceselor de polimerizare se caracterizează deci prin creșterea continuă a masei moleculare a macroradicalului purtător de lanț, fără însă a se forma produsul final de reacție, polimerul respectiv. De aceea, reacția de propagare a polimerizării se mai numește și „reacție de creștere". Dacă se face presupunerea că toate reacțiile de propagare au aceeași constantă de viteză k_p și toate cele de întrerupere aceeași constantă k_t, aplicînd principiul staționarității, se obține:

$$v_i - k_p [\dot{R}_1][M] - k_t[\dot{R}_1]([\dot{R}_1] + [\dot{R}_2] + \dots) = 0 \qquad \text{(XXII, 3—19)}$$

sau încă:

$$v_i - k_p [\dot{R}_1][M] - k_t[\dot{R}_1] \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] = 0, \qquad \text{(XXII, 3—20)}$$

în care v_i este viteza de inițiere, iar ultimul termen se referă la scoaterea radicalului $\dot{R}_1$ din circuit prin reacția lui cu $\dot{R}_1$, $\dot{R}_2$, $\dot{R}_3$ etc.

În mod similar, pentru $\dot{R}_2$ se poate scrie:

$$k_p [\dot{R}_1][M_1] - k_p [\dot{R}_2][M] - k_t [\dot{R}_2] \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] = 0, \qquad \text{(XXII, 3—21)}$$

pentru $\dot{R}_3$:

$$k_p [\dot{R}_2][M] - k_p [\dot{R}_3][M] - k_t [\dot{R}_3] \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] = 0 \qquad \text{(XXII, 3—22)}$$

sau, în general, pentru $\dot{R}_n$:

$$k_p[\dot{R}_{n-1}][M] - k_p[\dot{R}_n][M] - k_t [\dot{R}_n] \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] = 0.$$

Suma acestor numeroase ecuații, duce la:

$$v_i - k_t \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] = 0, \qquad \text{(XXII, 3—23)}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] = \sqrt{\frac{v_i}{k_t}}. \qquad \text{(XXII, 3—24)}$$

Viteza totală de polimerizare măsurată prin viteza de dispariție a monomerului va fi:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] = k_p [M] \sqrt{\frac{v_i}{k_t}} = k [M]. \qquad \text{(XXII, 3—25)}$$

BUCUREȘTI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul unei reacții de polimerizare pur termică, procesul de inițiere între două molecule de monomer este o reacție de ordinul II adică:

$$v_i = k_i [M]^2, \qquad \text{(XXII, 3—26)}$$

expresie care introdusă în ecuația (XXII, 3—25) duce la:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sqrt{\frac{k_i [M]^2}{k_t}} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [M]^2. \qquad \text{(XXII, 3—27)}$$

Acesta este cazul polimerizării stirenului în soluție, cu mecanism comun cu cel din faza gaz.

Cînd inițierea reacției de polimerizare decurge, spre exemplu, fotochimic, atunci:

$$v_i = \Delta I, \qquad \text{(XXII, 3—28)}$$

în care ΔI este intensitatea luminii absorbite, exprimată în Einsteini/s. Viteza de polimerizare este:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sqrt{\frac{\Delta I}{k_t}} = k_p \left(\frac{\Delta I}{k_t}\right)^{1/2} [M]. \qquad \text{(XXII, 3—29)}$$

În acest caz, ea depinde de concentrația monomerului la puterea I-a și de intensitatea luminii absorbite la puterea 1/2. Acest caz poate fi exemplificat prin polimerizarea acetatului de vinil.

Un alt tip de inițiere pentru polimerizare constă în folosirea unor catalizatori capabili să genereze cu ușurință radicali. Ei pot interveni în două tipuri de procese:

$$1) \quad C \rightarrow \dot{R} + Pr \qquad \text{(XXII, 3—30)}$$

Viteza procesului de inițiere va fi în acest caz proporțională cu concentrația catalizatorului [C]

$$v_i = k [C], \qquad \text{(XXII, 3—31)}$$

relație care folosită în ecuația generală (XXII, 3—25) conduce la:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sqrt{\frac{k_i [C]}{k_t}} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [C]^{1/2} [M]. \qquad \text{(XXII, 3—32)}$$

Acest tip de reacție de polimerizare poate fi exemplificat prin α-cloroacrilatul de butil.

$$2) \quad C + M \rightarrow \dot{R} + Pr \qquad \text{(XXII, 3—33)}$$

deci

$$v_i = k_i [C] [M], \qquad \text{(XXII, 3—34)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care conduce la expresia vitezei de dimerizare a monomerului:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sqrt{\frac{k_i[C][M]}{k_t}} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [C]^{1/2} [M]^{1/2}. \quad \text{(XXII, 3—35)}$$

Este cazul polimerizării acetatului de vinil sau al stirenului în prezența peroxidului de benzoil.

Reacțiile cu inițiere termică sînt reacții lente cu energii de activare ~ 40 kcal/mol; doar reacțiile de propagare sînt reacții foarte rapide cu energii de activare $\sim 1—3$ kcal/mol. De aceea, cînd reacțiile de polimerizare sînt de interes practic, este preferabil a se folosi pentru un proces tehnologic inițierea fotochimică sau cu catalizatori, atunci cînd acest lucru este posibil.

Un proces care poate interveni în oricare din cazurile de polimerizare prezentate este așa-numitul proces „de transfer la monomer", atunci cînd valența liberă a radicalului în creștere este transmisă moleculei de monomer:

$$\dot{R}_1 + M \xrightarrow{k_{trM}} P_1 + \dot{R}_1 \quad \text{(XXII, 3—36)}$$

în care P_1 este o moleculă de polimer cu gradul i de polimerizare. Acest proces concurează cu cel de creștere încît are ca rezultat degenerarea lanțului cinetic, în sensul că „oprește procesul de creștere" al lanțului respectiv, dar nu întrerupe propagarea lanțului cinetic. Evident, este un proces care nu are o pondere foarte mare, întrucît presupune extragerea unui atom de hidrogen de la monomer, cînd acesta conține atomi de H mobili. Dar probabilitatea de producere a acestui din urmă proces este mai mică decît cea de adiție a monomerului la radical, care este favorizată din punct de vedere energetic. Întrucît valența liberă se păstrează mai departe, procesul cu transfer la monomer nu influențează viteza de polimerizare.

La reacțiile de polimerizare în soluție mai pot interveni și procesele de transfer la solvent, cînd valența liberă se transmite unei molecule de solvent:

$$\dot{R}_1 + S \xrightarrow{k_{trS}} P_1 + \dot{S} \quad \text{(XXII, 3—37)}$$

Transferul lanțului la solvent spre deosebire de cel la monomer poate duce la întreruperea lanțului. În orice caz, ambele procese micșorează gradul mediu de polimerizare. Acesta reprezintă numărul de unități monomere prezente în molecula de polimer și se exprimă prin raportul dintre numărul de molecule de monomer consumate și numărul de molecule de polimer formate.

Într-o reacție de polimerizare mai poate avea loc și un transfer de lanț la polimerul apărut în sistem:

$$\dot{R}_1 + P_n \xrightarrow{k_{trP}} P_1 + \dot{R}_n \quad \text{(XXII, 3—38)}$$

În acest caz, devine posibilă o ramificare a polimerului cu lanț liniar, deoarece atomul de H necesar pentru saturarea radicalului $\dot{R}_1$ în creștere poate fi extras din orice poziție a polimerului P_n, dar cu predilecție de la carbonul terțiar.

Pentru reacțiile de polimerizare cu mecanism radicalic care au loc în soluție, chiar în cazul în care procesul de inițiere are o viteză independentă de natura solventului, schimbarea mediului poate influența constanta vitezei de propagare k_p, a vitezei de întrerupere a lanțului k_t sau concomitent pe amîndouă, din aceleași considerente pentru care se face simțit efectul de solvent într-o reacție homolitică (în lanț). Astfel, pentru procesele la care se observă o influență marcantă a constantei dielectrice ε a solventului, trebuie să se ia în considerație formarea unui complex activat în care se separă sarcini. Gradul de separare al sarcinilor într-un solvent de o anumită polaritate depinde evident de proprietățile reactanților, în special de potențialul de ionizare al merului și de afinitatea pentru electron a radicalului $\dot{R}$.

Datorită prezenței electronului nepereche în radical devine posibilă participarea acestuia la formarea unor complecși cu legături slabe cu solventul, de tip donor-acceptor. Intensitatea unui astfel de efect depinde de bazicitatea mediului și de caracterul electrofil al radicalului. Un rol important trebuie să aibă și formarea unor complecși cu legături de hidrogen între radical și solvent, deși dispunem de puține date de acest gen în literatură. În general, spectrele UV, IR, RMN și RES a unor astfel de sisteme pot furniza informații suplimentare asupra solvatării specifice a radicalilor.

În plus, în cazul reacțiilor de polimerizare în lanț, așa cum s-a arătat, trebuie să se ia în seamă și reacțiile cu transfer la monomer și solvent, astfel că lungimea medie a lanțului polimeric va fi dată de raportul:

$$l = \frac{k_p [\dot{R}] [M]}{k_t [\dot{R}]^2 [M] + k_{tr\,M} [\dot{R}] [M] + k_{tr\,S} [\dot{R}] [S]}. \quad \text{(XXII, 3—39)}$$

De aceea, este destul de greu de a obține date experimentale privitoare la constantele de viteză elementare.

În unele cazuri se pot însă determina separat prin metode diferite[1,2], constantele de viteză k_p și k_t. În tabloul XXII—9 sînt prezentate date de la polimerizarea metacrilatului de metil în diverși solvenți [3].

TABLOUL XXII—9

Efecte de solvent asupra vitezei de polimerizare a metacrilatului de metil la 25°C (conc. monomer: 4,7 M; conc. inițiator: 6,1·10⁻³ M)

Solventul	$k \cdot 10^4$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_p/k_t^{1/2}$ $M^{-1/2} \cdot s^{-1/2}$	$v_i \cdot 10^7$ $M \cdot s^{-1}$	$(k_p/k_t) \cdot 10^6$	$k_p \cdot 10^{-2}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_t \cdot 10^{-7}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$
Benzen	0,54	0,057	0,41	12,3	2,6	2,1
Fluorbenzen	0,57	0,059	0,42	12,9	2,7	2,1
Clorbenzen	0,62	0,064	0,42	14,5	2,8	2,0
Anisol	0,65	0,068	0,41	16,2	2,9	1,8
Brombenzen	0,73	0,075	0,43	18,2	3,1	1,7
Benzonitril	0,79	0,080	0,43	19,5	3,3	1,7

[1]) Kh. S. Bagdasarian, „The Theory of Free-Radical Polymerisation", traducere din l. rusă, 1968 Moskow.

[2]) C. H. Bamford et al., „Kinetics of Vinyl Polymerisation by Radical Mechanism", New York, 1958.

[3]) C. H. Bamford, S. Brumby, *Makromol. Chem.*, **105**, 122 (1967).

Reacția de polimerizare considerată are loc în prezență de azo-bis-izobutironitril ca inițiator, decurgînd cu o viteză constantă de inițiere v_i, în toți solvenții. Viteza de descompunere termică a inițiatorului este destul de puțin afectată de natura solventului, ca rezultat al efectelor de compensație dintre entalpia de activare și entropia de activare. Descompunerea monomoleculară a azo-bis-izobutironitrilului într-o serie de solvenți ilustrează această comportare [1]).

Valorile raportului $k_p/k_t^{1/2}$ s-au obținut din date cinetice asupra gradului de polimerizare, iar ale raportului k_p/k_t au fost determinate prin metoda sectorului rotitor. Rezultatele prezentate arată o creștere treptată a vitezei de polimerizare k în seria solvenților aromatici folosiți. Constanta de viteză a procesului de propagare a lanțului k_p variază în același sens cu viteza de polimerizare, dar în sens diferit de al constantei de terminare a lanțului k_t care descrește. S-ar putea conchide că modul de variație a vitezei efective de polimerizare funcție de natura solventului nu este comun cu variația constantelor de viteză elementare de propagare și de întrerupere a lanțului polimeric. Dar aceasta poate proveni și din faptul că vitezele efective de reacție sînt o combinație a vitezelor de inițiere, propagare și întrerupere de lanț.

Totuși, din alte date experimentale determinate cu destulă acuratețe rezultă că dacă viteza de inițiere variază substanțial cu polaritatea solventului, are loc și o variație apreciabilă a vitezei totale de polimerizare; aceasta a fost pusă pe seama formării unor complecși cu transfer de sarcină care inițiază polimerizarea [2]).

Efectul de solvent se observă cel mai bine cînd viteza de inițiere variază în direcție diferită de viteza totală de polimerizare. În acest caz se pot face aprecieri cu privire la efectul de solvent asupra constantei vitezei de propagare și de întrerupere a lanțului. Un exemplu de acest fel îl constituie valoarea constantelor de viteză de inițiere a polimerizării acrilamidei [3]) (cu azo-izobutironitril ca inițiator) în trei solvenți diferiți, la 40°C, care cresc în seria: $k_i^{H_2O} = 3{,}4 \cdot 10^{-7}$, $k_i^{DMSO} = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ și $k_i^{THF} = 1{,}0 \cdot 10^{-5}\ M^{-1} \cdot s^{-1}$. Constanta efectivă a vitezei de polimerizare descrește în această serie de la valoarea $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ la $1{,}6 \cdot 10^{-4}\ M^{-1/2} \cdot s^{-1/2}$ datorită descreșterii raportului $k_p/k_t^{1/2}$ de la 3,3 la 0,5. Motivul principal al unor astfel de variații cu natura solventului îl constituie solvatarea specifică provenită din complexarea monomerului sau radicalului polimeric cu solventul, adesea prin legături de hidrogen. Exemple convingătoare în acest sens sînt reacțiile de copolimerizare ale monomerilor dintre care numai unul poate forma legături de H cu solventul. Astfel, la copolimerizarea stirenului și metacrilatului cu acid acrilic sau metacrilic care formează ușor legături de hidrogen cu solvenți ca eterii, alcoolii, amidele și cetonele, se observă o descreștere în conținutul copolimerului a acestor monomeri, cu creșterea fracției unui astfel de solvent din amestec [4]).

---

[1]) A. F. Moroni, *Makromol. Chem.*, **105**, 43(1967).

[2]) S. D. Stavrova, I. P. Chikhacheva, N. I. Myagchilova, S.S. Medvedev, *Dokl.Akad. Nauk SSSR*, **188**, 852 (1969).

[3]) V. F. Gamov, A. V. Marveeva, A. D. Abkin, P. M. Khomikovski, E. I. Mirokhina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **179**, 374 (1968).

[4]) A. V. Ryabov, Yu. S. Semchicov, N. N. Slavintskaya, *Dokl.Akad. Nauk SSSR*, **145**, 822 (1961); *Vysokomolekulyarnya Soedineniya*, A.12, 553 (1970).

Același lucru s-a observat și la copolimerizarea 2-vinilpiridinei cu stiren în solvenți hidroxilici care formează legătură de hidrogen cu atomul de azot din 2-vinilpiridină [1]). Reprezentarea grafică din figura XXII—11 arată că începînd de la o anumită fracție solvent — monomer, compoziția copolimerului (măsurată prin fracția molară N, a acidului metacrilic în copolimer) nu se mai schimbă, ca rezultat al completei solvatări a monomerului liber.

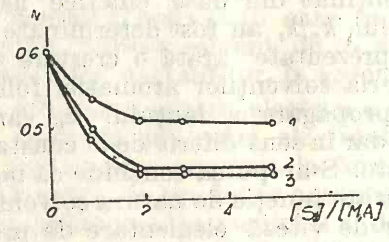


Fig. XXII—11. — Dependența compoziției copolimerului (dintr-un amestec echimolecular de MMA și MA) de raportul [S]/[MA] în solvenți diferiți: *1*) dioxan; *2*) DMF; *3*) piridină.

Alte date din literatură arată că radicalii monomerului sau polimerului solvatat prin legături de hidrogen, diferă sensibil de particulele corespunzătoare nesolvatate în ceea ce privește reactivitatea [2,3]). Astfel, constanta de viteză a lanțului de propagare de la polimerizarea acrilamidei descrește de 40 de ori cînd se trece de la solventul H_2O care o solvatează, la DMSO solvent aprotic[4]).

Datorită acestui efect apreciabil de solvent asupra reactivității unor monomeri, se pot obține copolimeri cu o compoziție dorită variind proprietățile solventului.

3.3. MECANISMUL IONIC

Acest mecanism de polimerizare este specific pentru reacțiile ce au loc în soluție, prin procese heterolitice. Polimerizarea prezintă toate caracteristicile reacțiilor ionice (privitoare la constanta dielectrică a solventului, tăria ionică a soluției etc.) și ca atare, vor fi influențate de catalizatori ionici sau puternic polari.

Centrul activ al polimerizării cu mecanism ionic îl reprezintă capătul cu sarcină pozitivă sau negativă a lanțului polimeric numit macrocation și macroanion. În sistem sînt însă prezente și cantitățile corespunzătoare de contraion, încît existența unei astfel de perechi ion-contraion în soluție, determină dependența puternică a cineticii polimerizării de proprietățile mediului.

În solvenții cu constantă dielectrică mare și putere mare de solvatare macroionii care conduc la polimerizare pot fi liberi și departe de contraion. În cazul polimerizării unor monomeri de hidrocarbură cum

---

[1]) A. V. Ryabov, Yu. D. Semchicov, N. N. Slavintskaya, V. N. Vakhrusheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **154**, 1135 (1964).

[2]) Yu. I. Spirin, *Uspekhi Khimii*, **38**, 1201 (1969).

[3]) R. Kerber, H. Ilamann, *Makromol. Chem.*, **100**, 290 (1957).

[4]) V. F. Gamov, P. M. Khomikovskii, A. D. Abkin, N. A. Rozanova, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*, **B—10**, 754 (1968).

sînt carbanionii sau carbocationii, și în polimerizările unor compuși cu heteroatom ca cel de O sau N, respectivii ioni liberi pot fi: oxan, oxoniu, amoniu etc.

În solvenții cu constante dielectrice mici ionii cu sarcini diferite se string în perechi de ioni și polimerizarea are loc cu participarea acestora.

Aceasta înseamnă că pentru cazul general al unui solvent cu o constantă dielectrică mijlocie, constanta de viteză efectivă a propagării lanțului constă din doi termeni:

$$k_p = \alpha k'_p + (1 - \alpha) k''_p, \qquad \text{(XXII, 3—40)}$$

în care k'_p este constanta de viteză a polimerizării prin perechi de ioni, k''_p prin ioni liberi, iar α fracția de ioni liberi din concentrația totală de centri activi notată cu x în ec. (XVI, 2—10). Această fracție se poate afla dacă se ia în considerație echilibrul dintre ionii liberi și perechile de ioni:

$$(\ldots - R^-,\ Mc^+) \overset{K_d}{\rightleftharpoons} \ldots - R^- + Mc^+ \qquad \text{(XXII, 3—41)}$$

a cărui constantă de disociere funcție de α este:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \qquad \text{(XXII, 3—42)}$$

c fiind concentrația totală în centrii activi. Într-adevăr, în solvenții adecvați pentru care $\alpha \ll 1$, din relația (XXII, 3—42) rezultă:

$$\alpha = \left(\frac{K_d}{c}\right)^{1/2}, \qquad \text{(XXII, 3—43)}$$

care folosită în ecuația (XXII, 3—40) conduce la:

$$k_p = \frac{K_d^{1/2}}{c^{1/2}} k'_p + \left(1 - \frac{K_d^{1/2}}{c^{1/2}}\right) k''_p$$

sau încă:

$$k_p = k''_p + (k'_p - k''_p) K_d^{1/2} c^{-1/2}. \qquad \text{(XXII, 3—44)}$$

Din această relație rezultă că, dacă se cunosc constantele de viteză ale propagării lanțului pentru diferite concentrații ale centrilor activi ca și valoarea lui K_d, se poate evalua grafic k''_p ca ordonată la origine și k'_p din panta dreptei reprezentată în sistemul k_p funcție de $c^{-1/2}$.

O problemă care trebuie luată în considerație la polimerizarea ionică în cadrul existenței perechilor de ioni în soluție este posibilitatea ca aceștia la rîndul lor să formeze asociate mai mari, caracterizate de o reactivitate mult redusă, comparativ cu a perechilor de ioni. De aceea, astfel de agregate nu mai conduc la polimerizare. Solvenții inerți nepolari favorizează asocierea centrilor activi de polimerizare cînd concentrația lanțurilor de

propagare este suficient de mare. Rolul perechilor de ioni asociate în cinetica polimerizării ca și a altor reacții este analizat în detaliu pentru procesele la care participă compuși organici de litiu [1,2]. Introducerea de solvenți polari sau respingători de electron într-un mediu inert deplasează echilibrul de la agregatele de perechi de ion către perechile de ioni simple sau chiar ioni liberi.

Mecanismul de polimerizare ionic poate fi cationic sau anionic. În cele ce urmează se va face o scurtă prezentare a acestora cu completările privind efectele de solvent exemplificate pe sisteme concrete.

a) *Polimerizarea anionică.* În conformitate cu un astfel de mecanism decurge polimerizarea unei olefine cu catalizatori bazici ca soluțiile apoase alcaline, metalele alcaline în soluție eterică, sodamida și compuși de alchil cu diverse metale etc. Studiile cinetice efectuate de Higginson și Wooding [3] asupra polimerizării stirenului catalizată de amidura de potasiu în amoniac lichid au condus la o viteză de polimerizare:

$$v = k[NH_2^-][\text{stiren}] \qquad \text{(XXII, 3—45)}$$

pe care au explicat-o prin mecanismul următor:

inițierea

$$NH_2^- + CH_2 = CHC_6H_5 \rightarrow NH_2 - CH_2C - HC_6H_5 \qquad \text{(XXII, 3—46)}$$

propagarea

$$NH_2 - CH_2 - [CHC_6H_5 - CH_2]_n C - HC_6H_5 + CH_2CHC_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow NH_2 - CH_2 - [CHC_6H_5 - CH_2]_{n+1} C - HC_6H_5 \qquad \text{(XXII, 3—47)}$$

terminarea

$$\ldots C - HC_6H_5 + NH_3 \longrightarrow \ldots CH_2C_6H_5 + NH_2^- \qquad \text{(XXII, 3—48)}$$

Tot polimerizare anionică prezintă metacrilatul de metil și metilacrilonitrilul datorită prezenței de carbanioni, în conformitate cu schema:

$$\left[\begin{array}{l} X \\ | \\ RCH_2 - C \\ | \\ Y \end{array}\right]^- + CH_2 = CXY \longrightarrow \left[\begin{array}{lll} & X & \\ & | & \\ RCH_2 - & C & - CH_2 - \\ & | & \\ & Y & \end{array} \begin{array}{l} X \\ | \\ C \\ | \\ Y \end{array}\right]^-$$

Aceștia carbanioni se formează prin acțiunea catalizatorilor bazici menționați mai înainte.

În baze slabe, cum sînt compușii metal alchilici mecanismul se schimbă, în sensul că aceștia n-ar mai acționa ca adevărați catalizatori,

---

[1] S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.*, *4*, 66 (1965).
[2] E. A. Kovrizhnykh, A. I. Shatenstein, *Uspekhi Khimii*, *38*, 1836 (1969).
[3] W. C. F Higginson, N. S. Wooding, *Proc. Roy. Soc.*, 760, 778, 1178 (1952).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ci sînt adiționați la molecula polimerului [1]). Polimerizarea butadienei este un exemplu de acest fel:

$$MR + C_4H_6 \rightarrow R - C_4H_6 - M \qquad \text{(XXII, 3—49)}$$

$$R - C_4H_6 - M + C_4H_6 \rightarrow R - (C_4H_6)_2 M \qquad \text{(XXII, 3—50)}$$

. . . . . .

. . . . . .

O astfel de cinetică este analogă mecanismului molecular de adiție. Lanțurile se pot termina și pri n prezența unor impurități, care acționează în sistem ca „interceptori".

Szwarc și colab. [2]) studiind polimerizarea stirenului în diferite sisteme în care ea decurge prin formarea unor radicali „viabili", a fost posibil să se obțină constantele de viteză adevărate k_p' și k_p''. De aici s-au putut stabili principalele regularități ale efectului de solvent asupra reactivității ionilor liberi și perechilor de ioni, reflectate în viteza de creștere a lanțului la polimerizarea anionică. Tabloul XXII—10 prezintă valorile constantei de viteză de propagare a lanțului k_p' prin anionii liberi de polistiril, în diferite medii.

TABLOUL XXII—10

Constantele absolute de viteză k_p' ($M^{-1} \cdot s^{-1}$) *ale propagării lanțului la* 25°C, *în diverse medii*

Solventul	$k_p' \cdot 10^{-4}$	Referințe
Tetrahidrofuran	6,3—6,5	[3])
Dimetoxietan	~4	[4])
2-Metil-tetrahidrofuran	2,7—3,0	[5])
Tetrahidropiran	5,9—7,2	[5])
Tetrahidrofuran-dioxan	~6	[6])
Tetrahidrofuran-benzen	4,0—7,0	[7])

Din aceste date rezultă că solventul nu are un efect deosebit asupra constantei de viteză de propagare a lanțului prin „ioni liberi", k_p' păstrînd practic aceeași valoare mare de $10^4\ M^{-1} \cdot s^{-1}$ în toți solvenții utilizați.

---

[1]) K. Ziegler, *Ann. Chem.*, 567, 43 (1950).

[2]) M. Szwarc, "Carbanions, Living Polimer and Electron Transfer Processes", New York, 1969.

[3]) T. Schimomura, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 796 (1967).

[4]) T. Schimomura, J. Smid, M. Szwarc, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 5743 (1967)

[5]) M. Szwarc, în "Addition and Condensation Polymerization Processes" (*Advances in Chemistry Series*, 91, 236 (1969)).

[6]) M. Van Beylen, D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, 70, 157 (1966).

[7]) D. J. Worstold, S. Bywater, *J.Phys.Chem.*, 70, 162 (1966).

În schimb, comportarea „perechilor de ioni" în etapa de propagare a lanțului depinde puternic și de natura solventului și de cea a contraionului, așa cum rezultă din tabloul XXII—11 în cazul perechii de ioni polistiril-cation alcalin, în diverși solvenți.

TABLOUL XXII—11

Constanta de viteză a propagării lanțului în reacția de polimerizare a stirenului prin perechi de ioni la 25°C

Solvent	k_p'', $M^{-1} \cdot s^{-1}$					Referințe
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	
Dioxan	0,9	5	24	28	19,9	[1,2])
Benzen	—	—	47	24	18	[2,3])
Tetrahidropiran	< 10	14	73	83	53	[4])
2-Metil-tetrahidrofuran	57	11	7,5	—	22	[3])(tab. XXII—10)
Tetrahidrofuran	160	80	~100	~50	25	[5, 6])
Dimetoxietan	—	3600	—	—	~150	[2]) (tab. XXII—10)

Variația lui k_p'' cu natura solventului se simte cel mai bine la perechea anionul polistiril — Na^+, de la valoarea 5 (în dioxan) la 3 600 (în dimetoxietan). De asemenea, se observă că valoarea lui k_p'' variază pregnant cu natura contraionului, dar sensul în care variază este determinat tot de solventul în care se petrece reacția. Astfel, perechea polistiril—Li^+ este de 25 de ori mai puțin activă decît perechea de ioni cu Cs^+ în dioxan, în timp ce în THF ea este de 8 ori mai reactivă.

În amestecuri binare de solvenți se obține verificarea ecuației lui Kirkwood în reprezentarea $\lg k_p''$ funcție de $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ printr-o dreaptă cu pantă pozitivă (deci viteza de polimerizare crește cu constanta dielectrică), indicînd formarea unei stări de tranziție cu un pronunțat caracter polar, în etapa de propagare a lanțului [7–9]). Totuși trebuie cu prudență făcute corelări numai din punct de vedere electrostatic, căci în astfel de amestecuri trebuie luată în considerare și solvatarea specifică a cationului prin complexare, care deplasează echilibrul de la perechea de ioni în contact la cea separată prin solvatare (vezi cap. XVI):

$$(M^+,\dot{R}^-) + S \rightleftharpoons (M^+,\ S\dot{R}^-) \qquad \text{(XXII, 3—51)}$$

În mediile respingătoare de electron, capabile de solvatarea nucleofilă a cationului, s-a putut pune într-adevăr în evidență prin metode fizice,

---

[1]) D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Swarc, *J.Phys.Chem.*, **69**, 624 (1965).
[2]) F. S. Dainton, G. C. East, G. A. Harpell, N. R. Hurworth, K. J. Ivin, R. T. La Flair, R. H. Pallen, K. M. Hui, *Makromolek.Chem.*, **89**, 257 (1965).
[3]) I. Bohm, W.K.R. Barnikol, G. W. Schulz, *Makromolek. Chem.*, **110**, 222 (1967).
[4]) J. E. I. Roovers, S. Bywater, *Trans.Faraday Soc.*, **62**, 701 (1966).
[5]) D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *Polymer*, **5**, 54 (1964).
[6]) D.N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, *J.Phys.Chem.*, **69**, 612 (1965).
[7]) N. Ise, H. Hrohava, T. Makino, I. Sakuroda, *J.Phys.Chem.*, **72**, 4543 (1968).
[8]) N. Ise, H. Hrohava, T. Makino, K. Takaya, M. Nakayama, *J.Phys.Chem.*, **74**, 606 (1970).
[9]) D. Worsfold, "Chemistry and Technology of Polymers", vol. I, traducere din l. rusă, 1967, p. 40.

existența perechii solvatate de ioni. Datele cinetice au arătat că reactivitatea acestora se apropie de a ionilor liberi.

Dacă se lucrează în THF în absență de ioni liberi, constanta de viteză k_p'' determinată experimental este de fapt o constantă cumulativă de tipul:

$$k_p'' = \beta k_{p(\text{cont})}'' + (1-\beta)\, k_{p(\text{solv})}'', \qquad \text{(XXII, 3—52)}$$

în care β este fracția de ioni în contact care reacționează, cu o constantă de viteză $k_{p(\text{cont})}''$, iar $(1-\beta)$ fracția de ioni separați prin solvatare, care reacționează cu o constantă de viteză diferită $k_{p(\text{solv})}''$. Aceasta înseamnă că la răcirea sistemului reactant fracția perechii de ioni solvatate trebuie să crească și ca atare și viteza de propagare a lanțului, ceea ce se constată dacă intervalul de temperatură investigat nu este prea mare.

Rolul perechii separate prin solvatare, în polimerizarea anionică, poate fi bine evidențiat cînd se lucrează în prezența unor adaosuri respingătoare de electron, capabile să solvateze cationul mai bine decît solvenții bazici. Drept astfel de adaosuri servesc bine eterii polietilenglicolului (glimele) care solvatează cationii prin mecanismul solvatării de coordinare nucleofilă. Aceasta face posibil ca din datele cinetice furnizate de studiul dependenței constantelor k_p' și k_p'' funcție de glima adăugată să se calculeze reactivitatea perechii de ioni separată prin solvatare, pentru a fi comparată cu aceea a perechii în contact. Așadar, o tratare cît mai cuprinzătoare a sistemului cînd se iau în considerație ambele echilibre posibile la reacția de polimerizare anionică în soluție, conduce la următoarea expresie generală [1]:

$$k_p = \{k_p'' + k_{p(\text{solv})}'' K_n [\text{glimă}]^n\} + \{k_p' K_d^{1/2} (1 + K_m [\text{glimă}]^m)^{1/2} [c_v]^{1/2}\}, \qquad \text{(XXII, 3—53)}$$

în care $[c_v]$ este concentrația în polimer „viabil", K_n este constanta de echilibru a reacției de formare a perechii de ioni separată prin solvatare și K_m a solvatării ionului alcalin liber:

$$\ldots - \underset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{HC}} - \text{H}_2\text{C}^-,\ \text{Na}^+ + n(\text{glimă}) \overset{K_n}{\rightleftharpoons} \ldots - \underset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{HC}} - \text{H}_2\text{C}^-,\ (\text{glimă})_n\ \text{Na}^+$$

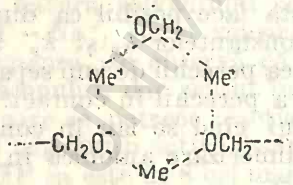
$$\text{Na}^+ + m(\text{glimă}) \overset{K_m}{\rightleftharpoons} \text{Na}^+,\ (\text{glimă})_m$$

Pentru o concentrație constantă a glimei, s-a găsit experimental o relație liniară între k_p și $[c_v]^{-1/2}$, în concordanță cu ec. (XXII, 3—53), cînd s-a lucrat în THF cu perechea polistiril-sodiu. Din ordonata la origine s-a obținut produsul $k_{p(\text{solv})}'' K_n$, iar din panta dreptei valoarea lui K_m. S-au determinat astfel pentru triglimă și tetraglimă următoarele valori ale lui K_n la 25°C: 0,4 respectiv 15 M^{-1}, ceea ce arată o coordinare mai

[1] M. Shinohara, J. Smid, M. Szwarc, *J.Am.Chem.Soc.*, **90**, 2175 (1968).

puternică a tetraglimei cu perechea ... — RHC — CH_2O^-,Na^+, n fiind egal cu unitatea în ambele cazuri; pentru valoarea lui m s-a găsit 1 în cazul cînd s-a folosit triglima și 2, tetraglima. Rolul tipului de pereche de ioni care intervine în polimerizare a mai fost confirmat [1,2]) și la alte sisteme, în care nu sînt implicați neapărat polimeri stirenici „viabili". În orice caz, posibilitatea de a modifica proporția dintre concentrația perechilor de ioni în contact și a perechilor separate prin solvatare, ca și a ionilor liberi, face ca să se poată schimba viteza de polimerizare ionică în soluție pe un domeniu larg după cerințe.

Datele cinetice pot furniza informații pentru cazul cînd centrii activi de creștere sînt organizați în asociate de perechi de ioni. Astfel, în domeniul unor concentrații destul de mari de centri activi (10^{-2} — 10^{-3} M), în timpul polimerizării oxidului de etilenă la complexarea contraionului alcalin cu naftalenă se obțin ordine fracționare de reacție în raport cu concentrația inițiatorului. Se atribuie asociatului de perechi de ioni o structură de tipul :



Din analiza datelor cinetice se pot găsi căldura și entropia de asociere. Astfel, în cazul contraionului K^+ s-a obținut $\Delta H_{as} = 21$ kcal/mol și $\Delta S_{as} = 92$ u.e. Aceste valori mari pozitive se explică prin transformarea considerabilă a păturii de solvatare a perechii de ioni în timpul formării asociatelor de centri activi.

b) *Polimerizarea cationică.* O serie de substanțe numite în sensul cel mai general acizi Lewis, s-au dovedit a fi buni catalizatori pentru polimerizarea cationică a unor compuși nesaturați ca : izobutena, stirenul, eterii vinil-alchilici etc. În această categorie de acizi Lewis intră : acizii hidrogenați ca HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, acizi Lewis ca $AlCl_3$, BF_3, $TiCl_4$, $ZnCl_2$ și substanțe generatoare de cation, ca I_2 și $AgClO_4$.

Pentru polimerizarea cationică Price [3,4]) propune un mecanism de legătură polară în care să notăm cu MX catalizatorul acid :

$$\left.\begin{array}{l} (1)\ MX + CH_2 = CHR \rightleftharpoons X - M^- - CH_2 - C^+HR \\ (2)\ X - M^- - CH_2 - C^+HR + CH_2 = CHR \rightarrow X - M^- - CH_2 - CHR - CH_2 - C^+HR \end{array}\right\} \text{inițiere}$$

[1]) S. Boileau, P. Sigwalt, *Eur.Polym.J.*, 3, 57 (1967).
[2]) J. C. Favier, S. Boileau, P. Sigwalt, *Eur.Polym.J.*, 4, 3 (1968).
[3]) C.C. Price, *Ann. N.Y.Acad.Sci.*, 44, 351 (1943).
[4]) C. C. Price, "Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds", New York, 1946.

$$\left.\begin{aligned}(3)\ & X - M^- - CH_2 - CHR - CH_2 - C^+HR + CH_2 = CHR \rightarrow \\ & \rightarrow X - M^- - CH_2 - CHR - CH_2 - CHR - CH_2 - C^+H \\ & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ (4)\ & X - M^- - (CH_2 - CHR)_n - CH_2 - C^+HR + CH_2 = CHR \rightarrow \\ & \rightarrow XM^- - (CH_2 - CHR)_{n+1} - CH_2 - C^+HR\end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned}(5)\ & X - M^- - (CH_2 - CHR)_n - CH_2 - C^+HR \rightarrow \\ & \rightarrow M - (CH_2 - CHR)_n - CH - CR + HX\end{aligned}\right\} \text{terminare}$$

Cînd echilibrul (1) este rapid, procesele (1) și (2) sînt echivalente cu o reacție de inițiere de ordinul trei. Într-adevăr, viteza de inițiere este în acest caz :

$$v_i = k_2[X - M^- - CH_2 - C^+HR]\,[CH_2 = CHR] =$$

$$= k_2K_1\,[MX]\,[CH_2 = CHR]^2 = k_i\,[MX]\,[CH_2 = CHR]^2 \cdot \quad (XXII,\ 3-54)$$

Pentru reacțiile de propagare care implică specii intermediare se pot scrie ecuațiile respective de staționaritate. Astfel, pentru prima dintre ele :

$$k_i[MX][CH_2 = CHR]^2 - k_p[X - M^- - CH_2 - CHR - CH_2 - C^+HR] \times$$

$$\times\,[CH_2 = CHR] - k_t[X - M^- - CH_2 - CHR - CH_2 - C^+HR] = 0.$$

$$(XXII,\ 3-55)$$

Cum se postulează că toate etapele au aceeași constantă de viteză, ecuația generală a stării staționare este :

$$k_p[X - M^- - (CH_2 - CHR)_n - CH_2 - C^+HR]\,[CH_2 = CHR] -$$

$$- k_p\,[X - M^- - (CH_2 - CHR)_{n+1} - CH_2 - C^+HR]\,[CH_2 = CHR] -$$

$$- k_t\,[X - M^- - (CH_2 - CHR)_{n+1} - CH_2 - C^+HR] = 0. \quad (XXII,\ 3-56)$$

Însumînd toate ecuațiile se obține :

$$k_i\,[MX[[CH_2 = CHR]^2 -$$

$$- k_t \sum_{n=1}^{\infty} [X - M^- - (CH_2 - CHR)_n - CH_2 - C^+HR] = 0, \quad (XXII,\ 3-57)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care conduce la :

$$\sum_{n=1}^{\infty} [XM^- - (CH_2 - CHR)_n - CH_2 - C^+HR] =$$

$$= \frac{k_i}{k_t} [MX] (CH_2 = CHR]^2. \qquad (XXII, 3-58)$$

Viteza de dispariție a monomerului este :

$$-\frac{d[CH_2 = CHR]}{dt} =$$

$$= k_p[CH_2 = CHR] \sum_{n=1}^{\infty} [X - M^- - (CH_2 - CHR)_n - CH_2 - C^+HR] =$$

$$= \frac{k_i k_p}{k_t} [MX] [CH_2 = CHR]^2. \qquad (XXII, 3-59)$$

Acest mecanism a fost verificat pentru o serie de reacții de polimerizare și-l exemplificăm prin polimerizarea stirenului catalizată cu $AlCl_3$ în soluție de tetraclorură de carbon [1]). Totuși nu este un mecanism care să poată fi generalizat pentru orice reacție de polimerizare cationică. O obiecție principală a acestui mecanism constă într-aceea că zwiterionii postulați ca purtători de lanț trebuie să aibă o foarte mică stabilitate cînd sarcinile sînt separate printr-un lanț saturat lung.

În foarte multe reacții de polimerizare cationică s-a văzut că este necesară prezența unui co-catalizator alături de catalizatorul acid. Astfel , la polimerizarea izobutenei catalizată cu BF_3 sînt necesare mici cantități de apă în chip de co-catalizator [2]). Evans și Polanyi [3]) sugerează că între catalizatorul acid și co-catalizator trebuie să aibă loc inițial o reacție care generează ioni. Astfel, în exemplul considerat, BF_3 umectată, reacționează formînd o pereche de ioni conform procesului :

$$BF_3 + H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} \overline{HOBF_3^-\ H^+} \qquad (XXII, 3-60)$$

Protonul este însă imediat adiționat la monomer, ca în secvența următoare, în care este implicată izobutena și se formează un ion carboniu :

$$HOBF_3^- + CH_2 = C(CH_3)_2 \xrightarrow{k_i} HOBF_3^- + C^+(CH_3)_3 \qquad (XXII, 3-61)$$

---

[1]) D. M. Clark, "Cationic Polymerization and Related Complexes", 1953, p. 99; *J. Chem. Soc.*, 2354, 2358, 2363 (1952).
[2]) A. G. Evans, G. W. Meadows, *Trans.Faraday.Soc.*, 46, 327 (1950).
[3]) A. G. Evans, M. Polanyi, *J.Chem.Soc.*, 252 (1947).

BCU IAȘI / CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

Urmează apoi seria reacțiilor de propagare în care ionul carboniu este adiționat la monomer :

$$(CH_3)_3C^+ + CH_2 = C(CH_3)_2 \xrightarrow{k_p} (CH_3)_3CCH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^+}} \qquad \text{(XXII, 3—62)}$$

$$(CH_3)_3CCH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^+}} + CH_2 = C(CH_3)_2 \xrightarrow{k_p} (CH_3)_3CCH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^+}} \qquad \text{(XXII, 3—63)}$$

. . . . . .

Lanțul se termină prin desfacerea unui atom de hidrogen din cationul polimeric :

$$\ldots CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^+}} \xrightarrow{k_t} \ldots CH = C(CH_3)_2 + H^+ \qquad \text{(XXII, 3—64)}$$

Dacă pre echilibrul (XXII, 3—60) este rapid, procesul lent de inițiere este (XXII, 3—61). Concentrația perechii de ioni din această reacție este dată de :

$$[HOBF_3^- H^+] = K\,[BF_3]\,[H_2O]. \qquad \text{(XXII, 3—65)}$$

În aceste condiții, viteza reacției de inițiere este :

$$v_i = k_i K\,[BF_3]\,[H_2O]\,[CH_2 = C(CH_3)_2]. \qquad \text{(XXII, 3—66)}$$

În starea staționară ea este egală cu suma vitezelor tuturor etapelor de terminare a lanțului : $k_t \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^+]$, în care $[P_n^+]$ este ionul de carboniu ce conține n molecule de monomer. De aici urmează că :

$$\sum_{n=1}^{\infty} [P_n^+] = \frac{k_i}{k_t} K\,[BF_3]\,[H_2O]\,[CH_2 = C(CH_3)_2], \text{(XXII, 3—67)}$$

iar viteza totală de polimerizare este :

$$v = \frac{k_i k_p}{k_t} K[BF_3][H_2O][CH_2 = C(CH_3)_2]^2 \cdot \qquad \text{(XXII, 3—68)}$$

Desfășurarea reacției în prezența co-catalizatorului H_2O, sau orice alt compus de tip ROH este un exemplu de cataliză acidă prin transfer de proton (cap. XXIV).

Efectele de solvent au fost mult mai puțin studiate decît la reacțiile de polimerizare anionică. În orice caz, se presupune că centrul activ de propagare al lanțului este perechea de ioni [1,2]) și ca atare, solventul va contribui la variația vitezei de polimerizare ca rezultat al variației polarității mediului. În această direcție însă se simte nevoia unor date experimentale mult mai numeroase.

Din clasificarea mecanismelor arătate, rezultă că nu se poate trage o linie de demarcație netă între ele și că în anumite condiții se poate trece de la un mecanism la altul. Pe de altă parte, experimental au fost puse în evidență și mecanisme mixte, cum este mecanismul radicalar-ionic la polimerizarea metilmetacrilatului și acetatului de vinil în soluție apoasă [3-6]) în prezență de $H_2C_2O_4$ și $KMnO_4$; între aceștia din urmă se formează complecșii oxalici de Mn (III), foarte nestabili, care se descompun rapid cu eliberarea unui radical anion oxalil $C_2O_4^{\cdot-}$ inițiator de polimerizare. Pe această linie se înscrie și reacția de polimerizare a acrilonitrilului în amestecuri de metanol-apă în prezența ionului complex $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ care printr-un proces de oxido-reducere intramoleculară [7,8]) expulzează ion-radicalul $C_2O_4^{\cdot-}$ și inițiază polimerizarea [9]).

4. REACȚII CU TRANSFER DE PROTON

4.1. CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIILOR CU TRANSFER DE PROTON

Acest gen de reacții reprezintă un tip special de reacții ionice. Dat fiind însă că protonul posedă cea mai mare mobilitate dintre ioni, reacțiile cu transfer de proton de la o specie la alta, sînt reacții rapide ale căror viteze se determină experimental prin tehnici adecuate (vezi cap. XXI). Protonul fiind total lipsit de pătura de electroni, are o rază de circa 10^5 ori mai mică decît a altor cationi. Ca urmare, în reacțiile sale nu necesită vreo geometrie specială de orientare, ceea ce alături de masa sa mică îi conferă o mobilitate excepțională în soluție.

Pe de altă parte, dimensiunea mică în raport cu sarcina sa îl face un agent puternic polarizant, iar în soluție este foarte solvatat. Procesul de solvatare primară în soluții apoase implică formarea unei legături covalente cu atomul de oxigen al moleculei de H_2O rezultînd ionul hidroniu H_3O^+, pus în evidență prin metoda de rezonanță magnetică nucleară[10]). Solvatarea secundară se face prin adăugarea a trei molecule de H_2O la ionul H_3O^+ cînd se realizează complexul stabil $H_9O_4^+$.

Ușurința de transfer a protonului stă la baza concepției lui Brönsted despre acizi și baze. Astfel, el definește drept acid orice specie care are

---

[1]) A. A. Arest-Yacubovich, în "Uspekhi khimii polimerov", Moscow, 1966, p. 3.
[2]) P. H. Plesch, "Chemistry of Cationic Polimerization", New York, 1964.
[3]) S. R. Palit, R. S. Konar, *J. Polymer. Sci.*, 58, 85 (1962); A22, 1731 (1964).
[4]) R. Inoue, T. Yamauchi, T. Ozeki, *Chem. High Polym. (Jap.)*, 1, 37 (1964).
[5]) G. S. Misra, H. Narian, *Makromolek. Chem.*, 114, 234 (1968).
[6]) S. Yuguchi, M. Watanabe, *Chem. High. Polymer.*, 18, 273 (1961); *Chem. Abstr.*, 54, 23338b; 54, 24022.
[7]) I. G. Murgulescu, T. Oncescu, *Rev. Roumaine Chim.*, 10, 3 (1965).
[8]) T. Oncescu, *Rev. Roumaine Chim.*, 15, 209 (1970).
[9]) I. G. Murgulescu, T. Oncescu, I. Vlagiu, *J. Chim. Phys.*, 10, 1487 (1971).
[10]) R. E. Richards, J. A. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1261 (1951).

tendința de a pierde un proton și bază, specia capabilă să-l cîștige. De aceea, un proces cu transfer de proton, de forma generală:

$$HX + Y = X + HY$$

(fără a ține cont de sarcină) poate fi considerat ca o reacție acido-bazică, între acidul Brönsted HX și baza Brönsted Y pentru a se forma baza conjugată X și acidul HY.

În cazul solvenților aprotici, Lewis a propus o altă definiție pentru acizi și baze. Astfel, un acid Lewis este un electrofil, adică specia care tinde să cîștige o pereche de electroni, iar baza Lewis, un nucleofil — specie capabilă să piardă un dublet de electroni.

În cele ce urmează privind reacțiile în soluție apoasă, vom adopta concepția lui Brönsted. Eigen și De Maeyer[1]) au adus o contribuție majoră la elucidarea acestor mecanisme de reacție prin dezvoltarea metodelor de relaxare chimică, în special a dispersiei amplitudinii cîmpului electric și disorpersiei și absorției ultrasunetelor. Ei au elaborat totodată și trata rea teoretică a acestui tip de reacții, pe care o prezentăm în cele ce urmează într-o formă succintă.

Reacțiile cu transfer de proton stau la baza reacțiilor acido-bazice în mecanismul cărora trebuie considerate următoarele trei etape succesive:

$$HX + Y \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (XH, Y) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} (X, HY) \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} HY + X \qquad \text{(XXII, 4—1)}$$

Prima etapă se referă la difuzia reactanților, unul către celălalt pînă la distanța la care să devină posibilă formarea unei punți de hidrogen între donor și acceptor.

Etapa a II-a, în care se formează legătura de hidrogen, este procesul propriu-zis cu transfer de proton.

Ultima etapă constă în separarea produșilor de reacție prin difuzie.

Aplicînd principiul staționarității pentru perechile de întîlnire (XH, Y) și (X, HY), se poate evalua constanta de viteză a reacției totale în raport cu produsul de reacție:

$$\frac{d[HY]}{dt} = k[HX]\,[Y]. \qquad \text{(XXII, 4—2)}$$

Astfel:

$$\frac{d[XH, Y]}{dt} = k_1\,[HX]\,[Y] - (k_{-1} + k_2)\,[XH, Y] + k_{-2}[X, HY] = 0, \qquad \text{(XXII, 4—3)}$$

[1]) M. Eigen, L. De Maeyer, în A. Weisberger (Ed.), "Technique of Organic Chemistry", vol. 8, Part 2, New York, 1963; *Z. Elektrochem.*, 59, 986 (1955); *Progr. Reacti n Kinetics*, 2, 285 (1964).

în care s-a neglijat posibilitatea de transformare în procesul k_{-3}, la grade mici de transformare.

De asemenea,

$$\frac{d[X, HY]}{dt} = k_2[XH, Y] - (k_{-2} + k_3)[X, HY] = 0, \qquad (XXII, 4-4)$$

de unde rezultă:

$$[X, HY] = \frac{k_2[XH, Y]}{k_{-2} + k_3}, \qquad (XXII, 4-5)$$

Pentru cazul discutat, al unui grad mic de transformare, echilibrul al treilea se poate scrie:

$$\frac{d[HY]}{dt} = k_3[X, HY], \qquad (XXII, 4-6)$$

în care înlocuind concentrația staționară din ec. (XXII, 4—5) se obține:

$$\frac{d[HY]}{dt} = \frac{k_3 k_1 k_2 [XH][Y]}{k_{-1}(k_{-2} + k_3) + k_2 k_3} = k[XH][Y]. \qquad (XXII, 4-7)$$

Constanta de proporționalitate k care ar fi constanta de viteză globală pentru procesul cu transfer de proton ce conduce la formarea produșilor finali, are semnificația complexă:

$$k = \frac{k_1 k_3 k_2}{k_{-1}(k_{-2} + k_3) + k_2 k_3} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3 + k_2 k_3}. \qquad (XXII, 4-8)$$

Inversul acestei relații, adică:

$$\frac{1}{k} = \frac{k_{-1}k_{-2}}{k_1 k_2 k_3} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1} \qquad (XXII, 4-9)$$

permite discutarea a trei cazuri limită:

I) reacția de formare a intermediarilor (XH, Y) și (X, HY) care pot fi considerați drept complecși activați, este controlată de difuzie, adică: $k_{-1}k_{-2} \ll k_2 k_3$, în care caz, relația (XXII, 4—9) devine:

$$k = k_1, \qquad (XXII, 4-10)$$

adică ceea ce se măsoară este constanta de formare a perechii de ioni (XH, Y).

II) reacția de separare a perechii (X, HY) este controlată de difuzie adică k_2 și $k_3 \ll k_{-2}$ și k_{-1}, în care caz k devine:

$$k = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2}} = K_1 K_2 k_3. \qquad \text{(XXII, 4—11)}$$

III) procesul cu transfer de proton care conduce la produsul final este determinant de viteză, deci: $k_2 \ll k_{-1}$ și $k_{-2} \ll k_3$ cînd relația (XXII, 4—9) se reduce la:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = K_1 k_2. \qquad \text{(XXII, 4—12)}$$

Ușurința de formare a punților de H și deci a transferului de proton este unul din cei mai importanți factori care influențează etapa a II-a din reacția (XXII, 4—1). S-a stabilit următoarea serie privind ușurința de formare a punților:

$$\text{OH}\cdots\text{O} > \text{OH}\cdots\text{N, NH}\cdots\text{O} > \text{NH}\cdots\text{N} \gg \text{CH}\cdots\text{O, OH}\cdots\text{C} \qquad \text{(XXII, 4—13)}$$

și deci vitezele etapei a II-a pentru reacțiile care implică specii diferite, descresc de la OH ··· O la OH ··· C dacă ceilalți factori sînt egali[1]). Cînd se formează o punte de H nederanjată de vreun factor oarecare, este necesară numai o foarte mică rearanjare a nucleilor, astfel că restricțiile de tip Franck-Condon sînt mai puțin importante decît la procesele cu transfer de electron (paragraf 2). Efectul diferenței în eficiența formării punților de hidrogen este bine vizualizat în figura XXII—12.

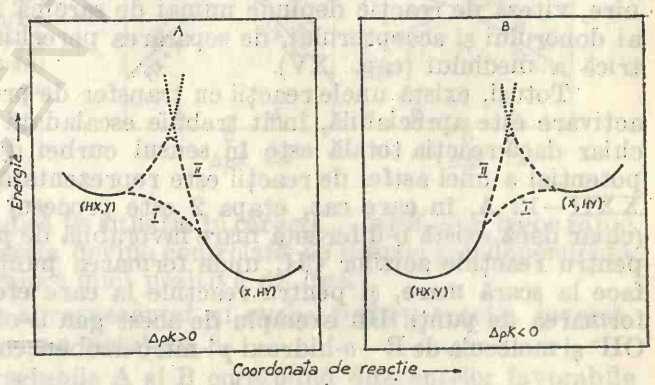


Fig. XXII—12. — Curbele de energie potențială pentru reacțiile cu transfer de proton HX + Y → X + + HY cu formarea eficientă (*I*) și ineficientă (*II*) de punți de hidrogen.

[1]) I. D. Clark, R. P. Wayne, în C. H. Bamford și C. F. H. Tipper, „Comprehensive Chemical Kinetics", Amsterdam, N. York, London vol. 2, 1969, p. 345.

BCU IASI CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

Înălțimile relative ale pozițiilor de echilibru pentru reacțiile HX + Y și X + HY sînt corelate cu diferența energiilor libere totale dintre HX și XY, și prin urmare cu diferența de pK, ΔpK:

$$pK_{HX} = -\lg K_{HX} = -\lg \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \text{ respectiv,} \qquad \text{(XXII, 4—14)}$$

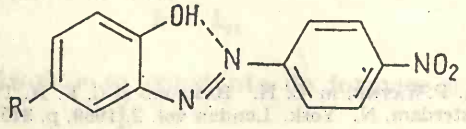
$$pK_{HY} = -\lg K_{HY} = -\lg \frac{[H^+][Y^-]}{[HY]}.$$

Rezultă deci:

$$\Delta pK = pK_{HY} - pK_{HX}. \qquad \text{(XXII, 4—15)}$$

În figura XXII—12 intersecția liniilor punctate reprezintă o situație în care nu există interacție între funcțiile de undă ale reactanților HX + Y și ale produșilor X + HY. Pe de altă parte, cînd se formează între HX și Y, o punte simetrică de hidrogen nederanjată interacția de rezonanță este foarte mare și așa cum se vede pe curba I din figura XXII—12A bariera de energie este aproape zero. Într-un astfel de caz, transferul de proton în direcția descendentă nu va fi împiedicat ci extrem de rapid, încît produșii se vor forma înainte ca mișcarea termică să fie în stare de a separa reactanții din complexul de întîlnire. Această situație corespunde pentru cazul $k_{-1} \ll k_2$ și k_3, astfel că vom avea $k = k_1$ ca în ec. (XXII, 4—10) și constanta de viteză totală a reacției cu transfer de proton va fi egală cu constanta de viteză pentru procesul controlat de difuzie al formării perechii de întîlnire (HX, Y) și independentă de ΔpK. Limita pentru controlul difuziei este de aproximativ $10^{11} M^{-1} \cdot s^{-1}$ și se aplică reacțiilor acizilor și bazelor tari cînd formarea punților de hidrogen este eficientă și unde diferența de pK în direcția favorabilă este mare. Pentru procesele cu transfer de proton controlate de difuzia perechii de întîlnire, viteza de reacție depinde numai de sarcina și coeficienții de difuzie ai donorului și acceptorului, de separarea perechii și de constanta dielectrică a mediului (cap. XV).

Totuși, există unele reacții cu transfer de proton, la care energia de activare este apreciabilă, încît trebuie escaladată o barieră de energie chiar dacă reacția totală este în sensul curbei descrescătoare. Curba de potențial a unei astfel de reacții este reprezentată de curba II din figura XXII—12 A, în care caz, etapa 2 este procesul determinant de viteză (chiar dacă există o diferență mare favorabilă de pK). Acest caz este tipic pentru reacțiile acizilor CH, unde formarea punților de hidrogen nu se face la scară mare, și pentru reacțiile la care efecte specifice împiedică formarea de punți. Un exemplu de acest gen îl oferă reacția dintre ionii OH^- și molecula de R—*o*-hidroxi-*p'*-nitro-azobenzen de 10^5 ori mai înceată



decît reacțiile controlate de difuzie. Aceasta, datorită faptului că mai intîi trebuie rupte legăturile de hidrogen intramoleculare și apoi OH^- hidratat poate forma legătura de hidrogen cu protonul.

Pentru reacțiile în care diferența de pK este nefavorabilă ($\Delta pK < 0$), ca în figura XXII—12 B, diferența energiilor libere standard este inclusă în energia liberă de activare. În această situație etapa 2 va fi determinantă de viteză și pentru cazul figurat pe curba I și pentru cazul din curba II, încît viteza totală de reacție va depinde de ΔpK. Astfel, pentru situația în care se formează o punte de hidrogen eficientă, dar cu un ΔpK nefavorabil ($\Delta pK < 0$) fig. XXII—12 B, curba I, energia liberă de activare $\overset{*}{\Delta G}$ este egală cu variația energiei libere standard ΔG^0. Cum între lg K și ΔG^0 există o variație liniară ca între lg k și $\overset{*}{\Delta G}$ putem scrie:

$$\lg k_2 = \text{const} + \Delta pK. \qquad \text{(XXII, 4—16)}$$

Notînd prin α, variația cu ΔpK a constantei de viteză totale (adică panta dreptei în reprezentarea ln k vs ΔpK):

$$\alpha = \frac{\mathrm{d} \lg k}{\mathrm{d}\Delta pK}, \qquad \text{(XXII, 4—17)}$$

pentru cazul ideal (curba I din fig. XXII—12 B, transpusă în fig. XXII—13 I) panta α este egală cu 1 pentru toate valorile $\Delta pK < 0$ dacă etapa 2 este determinantă de viteză.

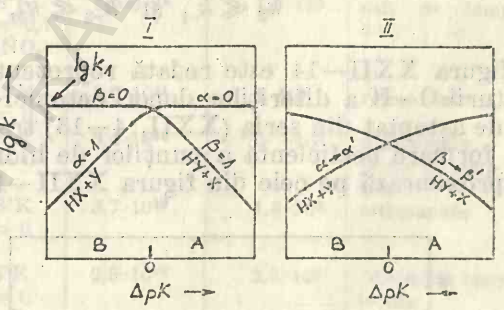


Fig. XXII—13. — Curbele teoretice ale reprezentării lg k versus ΔpK pentru reacții e $HX + Y \rightarrow HY + X$ (curbele α) și $HY + X \rightarrow HX + Y$ (curbele β) în cazul formării eficiente (*I*) și ineficiente (*II*) de punți de hidrogen.

Pentru $\Delta pK = 0$, adică în situația în care $pK_{HY} \geqslant pK_{HX}$, α trece rapid la valoarea zero, cînd reacția devine controlată de difuzie și independentă de ΔpK (chiar pentru valori mici pozitive de ΔpK).

În aceeași figură s-a reprezentat și curba pentru reacția inversă, pentru care panta dreptei s-a notat cu β.

În această figură regiunile A și B corespund diferențelor favorabile ΔpK pentru procesul cu transfer: $HX + Y \rightleftharpoons X + HY$, arătat în figura XXII—12, A și B.

Pentru cele mai multe reacții însă, nu este posibilă formarea unor punți de hidrogen perfecte, în adevăratul înțeles al cuvîntului, astfel că

reprezentarea lg k funcție de ΔpK nu are aspectul ideal din figura XXII-13 I. Chiar cînd diferența de pK este mare și favorabilă, limita controlată de difuzie nu poate fi atinsă (curba II, fig. XXII—12). Pentru diferențe de pK nefavorabile (curba B, II) $\overset{*}{\Delta G} > \Delta G^0$ și $\alpha \to 1$ numai la valori foarte mari negative ale lui ΔpK pînă la care α' definit ca:

$$\alpha' = \frac{\mathrm{d}\lg k_2}{\mathrm{d}\,\Delta pK}, \qquad \text{(XXII, 4—18)}$$

nu va fi constant, variind cu ΔpK între 0 și 1 (fig. XXII—13 II).

Valoarea lui α pentru reacția totală, rezultă din diferențierea ec. (XXII, 4—8), în raport cu ΔpK cînd se obține:

$$\alpha = \frac{k_{-1}k_3\,\alpha' + k_{-1}k_{-2}}{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3 + k_2k_3}. \qquad \text{(XXII, 4—19)}$$

Cele trei cazuri limită pentru reacția (XXII, 4—1) rezultă imediat din ec. (XXII, 4—18):

I. Reacța directă este controlată de difuzie:

$$k_{-1},\ k_{-2} \ll k_2, \qquad \alpha \to 0.$$

II. Reacția inversă este controlată de difuzie:

$$k_2, k_3 \ll k_{-2},\ k_{-1}, \qquad \alpha \to 1.$$

III. Procesul cu transfer de proton este determinant de viteză în ambele direcții:

$$k_2 \ll k_{-1} \text{ și } k_{-2} \ll k_3, \quad \alpha \to \alpha'. \qquad (0 < \alpha' < 1)$$

În figura XXII—14 este redată reprezentarea grafică pentru ionizarea legăturii C—H a diferiților donori cetonici cu diverși acceptori. Așa cum era de așteptat din seria (XXII, 4—13) transferul de proton are loc printr-o formare neeficientă a punților de hidrogen și curbele experimentale le aproximează pe cele din figura XXII—13 II.

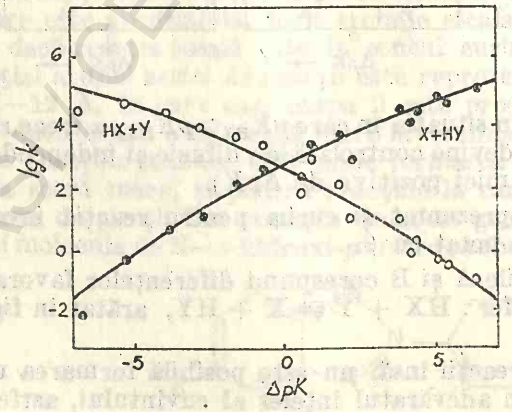


Fig. XXII—14. — Dependența lg$k$ versus ΔpK pentru transferul de proton de la HX la Y(O) și de la HY la X(●):
X = forma enolică a acetilacetonei (HX); Y = de la stînga la dreapta: OH^-, anionul glicerol, anionul manozei, anionul glucozei, trimetil-fenoxid, nx d , pirofosfat, clorofenoxid, p^- nitrofenoxid, HS^-, dimedonă (enolat), piridină, acetat, benzoat, hidroxiacetat și cloroacetat.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ

Un exemplu de reacție cu transfer de proton îl constituie reacția de recombinare a ionilor pentru formarea moleculei de apă:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

(despre care s-a mai discutat în cap. XVIII) a cărei constantă de viteză s-a găsit a fi $1{,}4 \cdot 10^{11}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$. Un număr de alte procese de același tip prezintă constante de viteze similare; în orice caz, această valoare nu a fost depășită de nici o altă reacție din această categorie. În tabloul XXII—12 sînt sumarizate cîteva reacții acido-bazice cu valorile constantelor lor de viteză[1-7]).

TABLOUL XXII—12

Constantele de viteză ale unor reacții cu transfer de proton

Reacția	Condiții	k_R, $M^{-1} \cdot s^{-1}$	k_D, s^{-1}	Metoda
$H_3O^+ + HO^- \rightleftharpoons 2H_2O$	298°K	$1{,}4 \cdot 10^{11}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	salt de cimp electric
$D_3O^+ + DO^- \rightleftharpoons 2D_2O$	$J = 0$	$8{,}4 \cdot 10^{10}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	salt de temperatură
$H_3O^+ + F^- \rightleftharpoons H_2O + HF$	„	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^{7}$	dispersie cimp electric
$H_3O^+ + HS^- \rightleftharpoons H_2O + H_2S$	„	$7{,}5 \cdot 10^{10}$	$4{,}3 \cdot 10^{2}$	disperie cimp electric
$H_3O^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2O + H_2CO_3$	„	$4{,}7 \cdot 10^{10}$	$\sim 8 \cdot 10^{6}$	dispersie cimp electric
$H_3O^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons H_2O + HOOCCH_3$	„	$4{,}5 \cdot 10^{10}$	$7{,}8 \cdot 10^{5}$	dispersie cimp electric
$H_3O^+ +$ imidazol $\rightleftharpoons C_3N_2H_5 + H_2O$	298°K $J = 0{,}1$ (KNO_3)	$1{,}5 \cdot 10^{10}$	$1{,}5 \cdot 10^{3}$	salt de temperatură
$H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O$	293°K $J = 0{,}1$	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{9}$	ultrasunete
$OH^- + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H_2$	295°K $J = 0$	$3{,}4 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{5}$	ultrasunete, dispersie de cimp electric
$OH^- + (CH_3)_3NH^+ \rightleftharpoons (CH_3)_3N + H_2O$	293°K $J = 0$	$3{,}7 \cdot 10^{10}$	$1{,}6 \cdot 10^{7}$	ultrasunete
$OH^- + C_3N_2H_5^+ \rightleftharpoons C_2N_2H_4 + H_2O$	298°K $J = 0$	$2{,}5 \cdot 10^{10}$	$2{,}5 \cdot 10^{3}$	dispersie cimp electric
$OH^- + C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_2O$	„	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	$1{,}3 \cdot 10^{6}$	ultrasunete
$OH^- + C_5H_{12}N^+ \rightleftharpoons C_5H_{11}N + H_2O$	„	$2{,}2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{5}$	ultrasunete

Toate acestea reprezintă exemple de reacții controlate de difuzie, în care deci etapa determinantă de viteză nu este procesul propriu-zis de transfer

[1]) M. Eigen, L. De Maeyer, *Z.Elektrochem.*, **59**, 986 (1955).
[2]) G. Ertl, H. Gerischer, *Z.Elektrochem.*, **66**, 560 (1962).
[3]) M. Eigen, K. Kustin, *J.Am.Chem.Soc.*, **82**, 5952 (1960)
[4]) M. Eigen, G. G. Hammes, K. Kustin, *J.Am.Chem.Soc.*, **82**, 3482 (1960).
[5]) M. Eigen, G. Kurtze, K. Tamm, *Z.Elektrochem.*, **57**, 103 (1953).
[6]) M. Eigen, *Z.physik.Chem., NF*, **1**, 176 (1954).
[7]) M. Eigen, J. Schoen, *Z.Elektrochem.*, **59**, 483 (1955).

al protonului, ci procesul de difuzie al reactanților pentru formarea perechii de difuzie. Constanta de viteză a unor astfel de reacții este redată de ecuația (XV, 3—11) și așa cum arată Eigen și De Maeyer[1]), recombinarea ionilor poate avea loc la distanțe relativ mari, de circa trei diametre moleculare, confirmînd un mecanism de reacție care trebuie să implice salturi rapide consecutive de proton, transmise prin moleculele de apă legate prin punți de hidrogen (așa cum se va arăta mai departe).

Protonul și chiar ionul oxidril pot fără dificultate să penetreze sfera de coordinare a contraionului, ceea ce dovedește că există legătură între parteneri, realizată prin legături de hidrogen. Viteza deosebit de mare a proceselor cu transfer de proton (care pot atinge numere de frecvență de 10^{12} —10^{14} s^{-1}) a fost demonstrată direct prin măsurători în rețeaua legăturilor de hidrogen din cristalele de gheață. Energiile de activare ale reacțiilor cu transfer de proton ca cele tabelate, sînt în general foarte mici, 2—4 kcal/mol, specifice pentru activarea difuziei.

Cînd în astfel de reacții de recombinare sînt implicați ioni cu structuri mai complicate, evident valoarea constantei de viteza poate fi mai mică.

Diferențele care se observă între unele constante de viteză din tabel se explică prin condițiile specifice ale interacției electrostatice (ex. : sarcina, tăria ionică), ca și prin comportarea sterică. Astfel, dacă una din specii este neutră, este de așteptat ca viteza să se mai reducă. Reacția dintre specii de aceeași sarcină de asemenea poate micșora valoarea constantei de viteză. Acumularea de sarcini poate perturba structura legăturii de hidrogen atît de mult, încît protonul reactant nu mai este legat prin punte cu solventul. Este cazul acidului nitriloacetic și al acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA). Efectul devine mai marcant cînd protonul reactant este implicat în legături interne de hidrogen, ca în reacția la care participă acidul salicilic, acidul maleic etc., la care se mai adaugă și repulsia elestrostatică dintre reactanți. Cazurile mai sus menționate sînt exemplificate în tabloul XXII—13.

TABLOUL XXII—13

Influența sarcinii și a legăturii de hidrogen în reacțiile protolitice

Reacția	Condiții	k_R, $M^{-1} \cdot s^{-1}$	k_D, s^{-1}	Metoda
$H^+ + (H_2NC_2H_4)_3 \cdot NH^{+++} \rightleftharpoons$ trietilentetramoniu	298°K $J = 0$	$5{,}6 \cdot 10^9$	$2{,}7 \cdot 10^6$	ultrasunete
$H^+ + Co(NH_3)_5OH^{++} \rightleftharpoons Co(NH_3)_5OH_2^{+++}$	298°K $J = 0{,}1$	$4{,}8 \cdot 10^9$	$3{,}4 \cdot 10^3$	salt de temperatură
$OH^- + HPO_4^{--} \rightleftharpoons PO_4^{---} + H_2O$	„	$\sim 2 \cdot 10^9$	$\sim 2 \cdot 10^7$	ultrasunete
$OH^- + HATP^{----} \rightleftharpoons ATP^{-----} + H_2O$ (adenozin-5′-trifosfat)	„	$1{,}2 \cdot 10^9$	$5{,}2 \cdot 10^1$	salt de temperatură
$OH^- + HEDTA^{---} \rightleftharpoons EDTA^{----} + H_2O$	„	$3{,}8 \cdot 10^7$	$1{,}1\ 10^4$	„ „
$OH^- + HNTA^{--} \rightleftharpoons NTA^{---} + H_2O$ (nitrilotriacetat)	„	$1{,}3 \cdot 10^7$	$1{,}3 \cdot 10^3$	„ „
$OH^- + HOOC(CH) :(CH)COO^- \rightleftharpoons$ ionul maleat	„	$3 \cdot 10^8$	7,8	„ „
$OH^- + p\text{-}NH_2 \cdot C_6H_3(OH)COO^- \rightleftharpoons$ ion *p*-aminosalicilat	298°K $J = 1$	$1{,}5 \cdot 10^7$	—	ultrasunete

[1]) M. Eigen. L. De Maeyer, *Proc.Roy.Soc.* (*London*), **A 247**, 505 (1958).

Un alt caz de reacții protolitice mai puțin rapide este reprezentat de pseudoacizii implicați într-un număr de reacții organice în care are loc formarea carbanionului. Astfel sînt: tautomerizarea enol-cetonă, halogenarea substanțelor cetonice, reacțiile de condensare etc. Forma ceto reacționează mult mai încet decît forma enol (cu tot transferul relativ lent de proton de la forma enol la OH^- care este stînjenit de o legătură internă de hidrogen), deși ambele procese au loc cu transfer direct de proton. Exemplificăm cîteva dintre acestea în tabloul XXII—14.

TABLOUL XXII—14

Protoliza și hidroliza acetilacetonei

Reacția	Condiții	k_R, $M^{-1} \cdot s^{-1}$	k_D, s^{-1}	Metoda
$H^+ + [CH_3COCHCOCH_3]^- \rightleftharpoons$ $CH_3COCH : COHCH_3$ (enol)	298°K $J = 0{,}1$	$3{,}0 \cdot 10^{10}$	$1{,}7 \cdot 10^{2}$	salt de cîmp electric salt de temperatură
$H^+ + [CH_3COCHCOCH_3]^- \rightleftharpoons$ $CH_3COCH_2COCH_3$ (cetonă)	„	$1{,}2 \cdot 10^{7}$	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	salt de temperatură, curgere
$OH^- + CH_3COCH : COHCH_3 \rightleftharpoons$ $[CH_3COCHCOCH_3]^- + H_2O$	„	$1{,}6 \cdot 10^{7}$	28	salt de temperatură
$OH^- + [CH_3COCH_2COCH_3] \rightleftharpoons$ $[CH_3COCHCOCH_3]^- + H_2O$	„	$4{,}0 \cdot 10^{4}$	$3{,}5 \cdot 10^{-1}$	„ „

Schimbul direct de proton între diferiți acizi și baze este de asemenea un proces foarte rapid controlat de difuzie dacă donorul de proton este un acid mai puternic decît acceptorul de protonat. Totuși viteza lui este ceva mai mică decît cea a unei reacții protolitice simple (cum este transferul de la H_3O^+ la un acceptor în tabloul (XXII—12), datorită coeficienților de difuzie ai moleculelor de acid și bază și factorilor sterici). Dar, deși în unele cazuri vitezele sînt sub limita superioară a mecanismelor controlate de difuzie, ele depășesc vitezele de disociere cu cîteva ordine de mărime, ceea ce indică un mecanism cu transfer direct pentru care legăturile de hidrogen au rol foarte important.

Apar evidente anumite influențe, în special cînd *pK*-urile donorului și acceptorului sînt aproape echivalente. În acest caz, procesele cu transfer în punte de hidrogen de tipul NH ··· N și mai ales SH ···S au în general valori mult mai mici decît cele de tipul OH ··· O, OH ··· N. De asemenea, stabilizarea de rezonanță a unui acid sau unei baze cu conjugata sa provoacă o oarecare reducere a vitezei dacă valorile *pK*-urilor sînt practic egale. Aceste influențe sînt extreme în cazul pseudoacizilor. În tabloul XXII—15 sînt date cîteva exemple de acest fel.

4.2. ROLUL SOLVENTULUI ÎN PROCESELE CU TRANSFER DE PROTON

Marea mobilitate a ionului de hidroniu în apă se explică prin mecanismul Grotthuss, prin care sarcina pozitivă se transferă de-a lungul unui lanț de molecule de H_2O prin transferul de protoni succesivi. Protonul (ca și oxidrilul) pot fi socotiți ca sarcini mobile, care se mișcă de la o moleculă la alta de solvent. Aceasta înseamnă că rolul solventului este de o

TABLOUL XXII—15

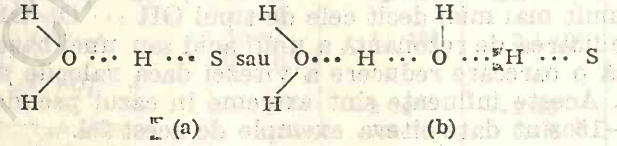
Transfer intermolecular de proton $XH + Y \rightleftharpoons X + HY$

Reacția	Condiții	$\vec{k}$, $M^{-1}s^{-1}$	$\overleftarrow{k}$, $M^{-1}s^{-1}$	Metode
1) Ac. acetic + *m*-cloroanilină	293°K $J \simeq 0$	$1{,}1 \cdot 10^8$	$3{,}0 \cdot 10^9$	ultrasunete
formiat		$4{,}6 \cdot 10^7$	$4{,}6 \cdot 10^8$	„
anilină		$2{,}4 \cdot 10^8$	$3{,}5 \cdot 10^8$	„
imidazol		$1{,}2 \cdot 10^9$	$6{,}3 \cdot 10^6$	„
hidrazină		$2{,}2 \cdot 10^9$	$9{,}5 \cdot 10^5$	„
2) Fenol + imidazol	„	$8{,}5 \cdot 10^6$	$9{,}9 \cdot 10^9$	„
hidrazină		$6{,}2 \cdot 10^7$	$4{,}4 \cdot 10^9$	„
amoniac		$2{,}8 \cdot 10^8$	$1{,}4 \cdot 10^9$	„
propilamină		$6{,}6 \cdot 10^8$	$1{,}6 \cdot 10^8$	„
piperidină		$9{,}0 \cdot 10^8$	$6{,}4 \cdot 10^7$	„
3) tioglicol + imidazol	„	$1{,}4 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^8$	„
hidrazină		$5{,}2 \cdot 10^6$	$1{,}3 \cdot 10^8$	„
dimetilamină		$2{,}4 \cdot 10^7$	$8{,}6 \cdot 10^5$	„
4) acetilacetona (ceto) + acetat	298°K $J = 0{,}1$	2,5	$4{,}3 \cdot 10^4$	salt de temperatură
imidazol		9,0	$1 \cdot 10^3$	„
				„
fenolat		$5{,}5 \cdot 10^3$	$6{,}2 \cdot 10^2$	„
				„
anionul glucozei		2×10^4	10	„
				„

importanță deosebită în procesele cu transfer de proton. Dacă în solvent are loc un transfer de tipul

$$H^+ + S \rightarrow SH^+ \qquad \text{(XXII, 4—20)}$$

se pune întrebarea care este structura complexului activat, a sau b?



(XXII, 4—21)

Metodele electrochimice și de relaxare, cele de rezonanță magnetică nucleară, lărgirea Raman și efectele izotopice în solvenți micști și-au adus contribuții esențiale în rezolvarea unei astfel de probleme. Pentru cazul general al reacției: $HX + Y \rightarrow X + HY$, suprafața de energie potențială tridimensională poate fi reprezentată ca în figura XXII—15. Aceasta poate fi convertită, după cum se știe, în reprezentare bidimensională, purtînd energiile situate de-a lungul „văii", arătată punctat în

BCU IASI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

figura XXII—15. Totuși, într-o astfel de reprezentare, după părerea lui Albery[1]), abscisa este destul de imprecisă. De aceea, el propune reprezentarea tridimensională realizată în altă manieră și anume: pe axa x să

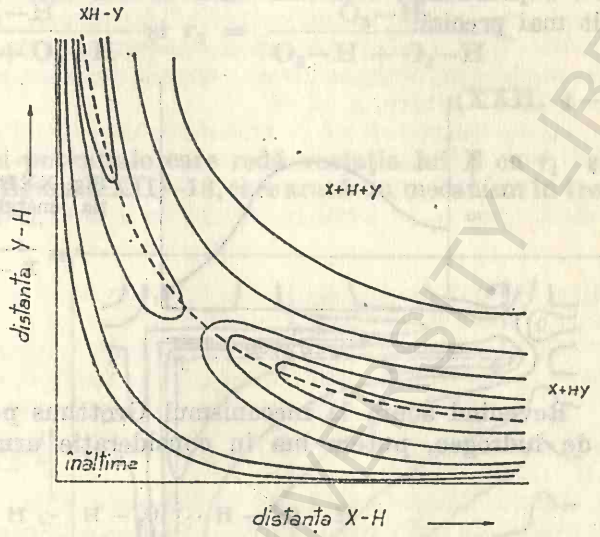


Fig. XXII—15. — Suprafața de energie potențială pentru un proces cu transfer de proton.

se poarte distanța X—Y, în loc de X—H, presupunîndu-se că protonul se găsește pe o linie între X și Y; axa y va fi folosită pentru raportul r, dat de expresia:

$$r = \frac{\text{distanța X—H}}{\text{distanța X—Y}} \qquad \text{(XXII, 4—22)}$$

Deoarece r conține distanțele X—Y, valorile lui pentru o distanță X—H constantă se așternpe hiperbole ca în figura XXII—16.

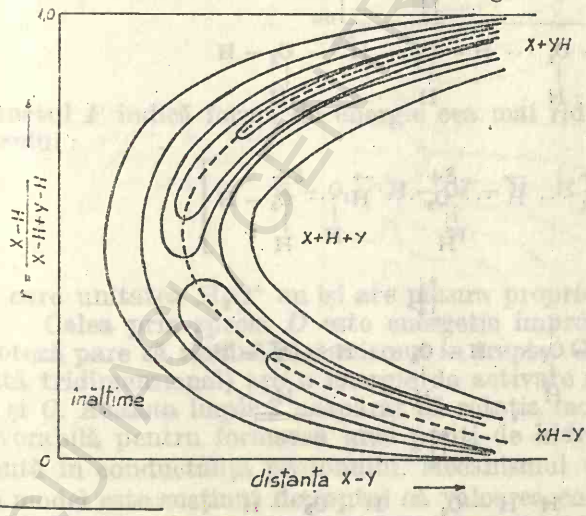


Fig. XXII—16. — Suprafața de energie potențială în sistemul r funcție de distanța X — Y.

[1]) W. J. Albery, în G. Porter (Ed.), „Progress in Reaction Kinetics", New York, Oxford, London, Paris, vol. 4, 1967, p. 355.

Acum pentru fiecare valoare a lui r putem găsi o energie minimă unică (indicată prin linia punctată, încît echivalentul fig. XXII—16 într-o reprezentare bidimensională ca cea din figura XXII—17 devine mult mai precisă.

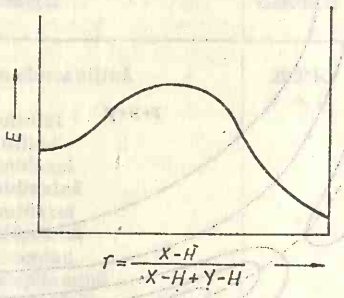
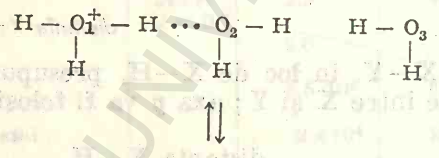
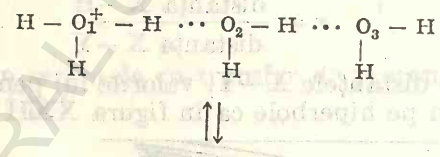
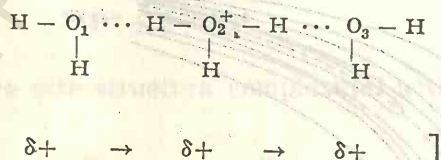


Fig. XXII—17. — Variația energiei cu raportul $r = \frac{X-H}{X-H+Y-H}$.

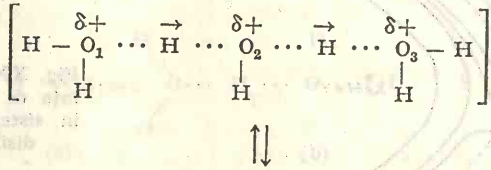
Revenind acum la mecanismul Grotthus pentru transportul ionului de hidrogen, putem lua în considerație următoarele transformări:

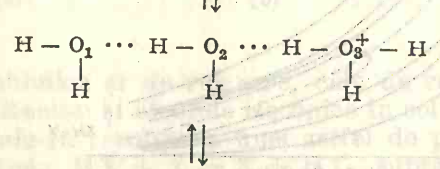
A


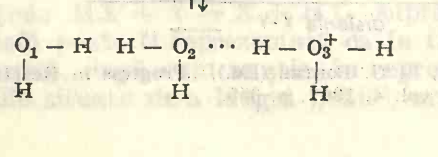
B


C


sau

D


B′


A′


Pentru a se putea descrie diversele geometrii posibile vom defini rapoartele :

$$r_1 = \frac{O_1-H}{O_1-H + O_2-H} \text{ şi } r_2 = \frac{O_2-H}{O_2-H + O_3-H}. \qquad \text{(XXII, 4—23)}$$

Suprafaţa energiei potenţiale care redă variaţia lui E cu r_1 şi r_2 este redată schematic în figura XXII—18, care arată un mecanism în trepte ce decurge prin specia C.

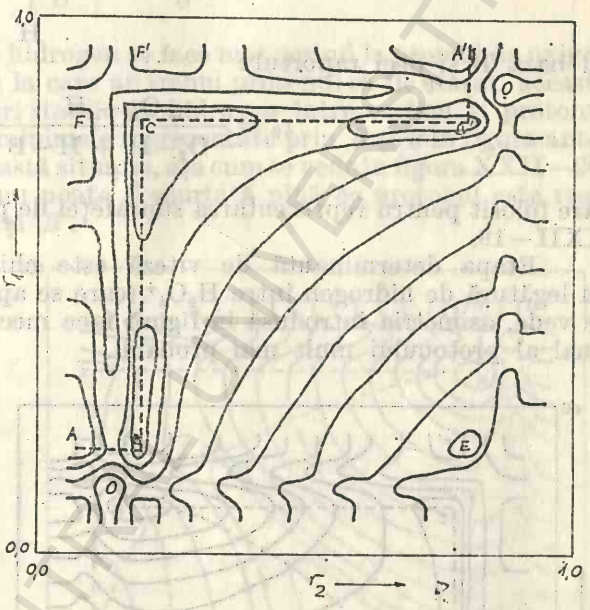


Fig. XXII—18. — Suprafaţa de energie pentru mecanismul în trepte Grotthus.

Punctul F indică forma de energie cea mai ridicată, care ar corespunde cazului :

$$\begin{array}{ccccc} H-O_1 & \cdots & H-O_2^+-H & & H-O_3 \\ | & & | & & | \\ H & & H & & H \end{array} \qquad \text{(XXII, 4—24)}$$

în care unitatea H_3O^+ nu îşi are pătura proprie de hidratare secundară.

Calea prin specia D este energetic improbabilă şi cea mai simplă ipoteză pare să rămînă mecanismul în trepte. Creasta dintre A şi B (văzută tridimensional) are o energie de activare mai mare decît cea dintre B şi C. Aceasta implică neapărat că rotaţia molecuei de H_2O în poziţie favorabilă pentru formarea unei punţi de hidrogen este etapa determinantă în conductanţa protonului. Mecanismul vizualizat printr-un astfel de model este susţinut de faptul că valoarea constantei de viteză a reacţiei de recombinare : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$, în gheaţă, este cuprinsă între 10^{13} şi 10^{14} $M^{-1} \cdot s^{-1}$, adică de circa 100—1 000 de ori mai rapidă

decît în apă lichidă. Aceasta sugerează că speciile implicate sînt mult mai mobile în structura ordonată din gheață, în care etapa $A \rightarrow B$ nu este necesară. O serie de alte argumente, ca dependența mobilității protonului de presiune[1]), de concentrație [2]) și temperatură [1,2] conduc la aceeași concluzie. Conway [3]) consideră că venirea unui proton catalizează rearanjarea moleculelor terminale de solvent, ceea ce echivalează cu un drum prin „valea" dintre A și C.

Să ne referim acum la transferul de proton de la ionul $H_9O_4^+$ la O sau N dintr-o bază, capabilă de a forma legături de hidrogen cu apa. Să presupunem că baza are un $pK > 2$ și deci, reacția decurge spre „vale". De data aceasta, în locul moleculei de apă O_3-H, vom avea de a face

$$O_3-H$$
$$|$$
$$H$$

cu baza B și deci raportul:

$$r_2 = \frac{O_2-H}{O_2-H + H-B}, \qquad \text{(XXII, 4 — 25)}$$

care folosit pentru reprezentarea suprafeței de potențial conduce la figura XXII—19.

Etapa determinantă de viteză este chiar formarea complexului cu legătură de hidrogen între $H_9O_4^+$ (care se apropie) și bază. După cum se vede, asimetria introdusă în figură face mecanismul pentru transferul final al protonului mult mai probabil.

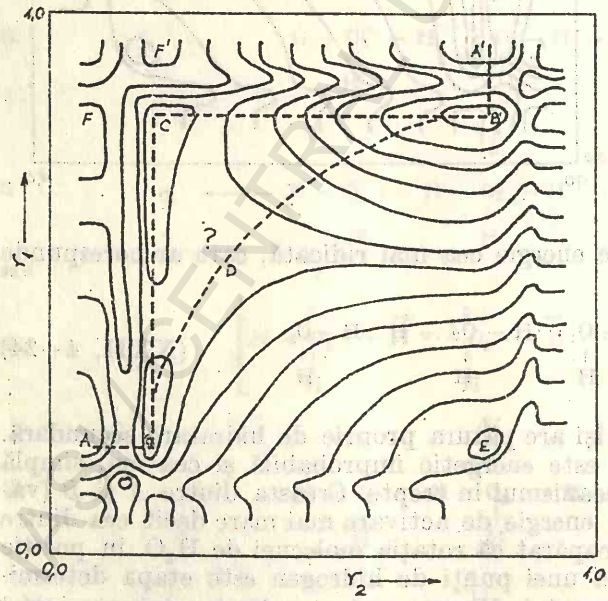
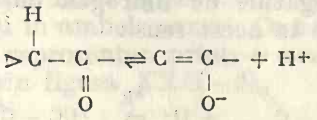


Fig. XXII—19. — Suprafața de energie pentru transferul rapid de proton la atomul de O sau N al bazei.

[1]) G. J. Hills, P. J. Ovenden, D. R. Whitehouse, *Disc. Faraday Soc.*, **39**, 207 (1965).
[2]) R. A. Horne, *J.Electrochem.Soc.*, **112**, 857 (1965).
[3]) B. E. Conway, *Disc.Faraday,.Soc.*, **39**, 219 (1965).

Exemple de transfer de proton către un atom care nu formează legături de hidrogen cu solventul oferă „pseudoacizii" menționați la început, care implică ionizarea legăturii C—H. Dar acest efect poate fi observat doar la moleculele la care legătura este alături de o grupă $-C=O$, $-C\equiv N$ sau NO_2, care poate îndepărta sarcina negativă de pe atomul de carbon pe atomul de O sau N mult mai electronegativ. Astfel :



(XXII, 4—26)

În anion legătura de hidrogen se face mai curînd la atomul de oxigen decît la atomul de carbon la care ar trebui protonul să fie atașat, aceasta pentru că nu există legături stabile de hidrogen între carbon și protonul care se apropie. Ca atare, minimele reprezentate prin *B* și *C* în figura anterioară nu mai există în această situație, așa cum se vede în figura XXII—20. De aici, această distanță nu poate fi scurtată pînă ce protonul este realmente transferat între *F* și *B'*.

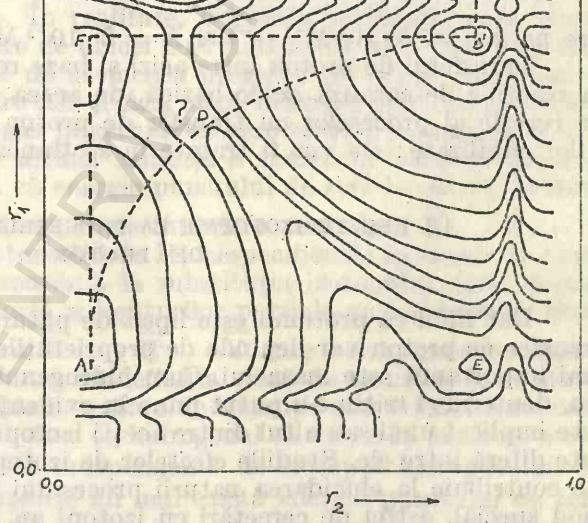
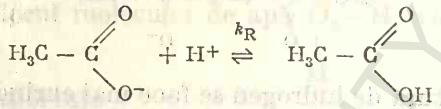


Fig. XXII—20. — Suprafața de energie pentru transferul lent de proton către carbonul bazei.

Se poate deci conchide din relatările de mai sus că, în general transferul către moleculele nelegate prin punți de hidrogen este mai probabil să aibă loc prin unitatea H_3O^+, în timp ce transferul către substratele legate prin hidrogen, implică unitatea $H_9O_4^+$. Dealtfel, îndepărtarea unei molecule de H_2O din sfera secundară de hidratare de la specia $H_9O_4^+$ va necesita energie. De asemenea în etapa finală, va fi cerută mai multă energie pentru îndepărtarea sarcinii negative din grupele adiacente electronegative ca să se desfacă interacția puternică dintre dipolul apă și du-

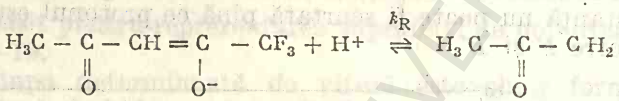
bletul liber din jurul acestui grup și să se aducă electronii la protonul care se apropie. Odată ajuns la acest stadiu, reacția se definitivează peste „prăpastie".

Pentru acest tip de transfer de proton se cer prin urmare energii de activare sesizabile și deși reacția poate fi pe calea de „coborîre" vitezele lor nu sînt apropiate de cele controlate de difuzie. Ele sînt mai mici decît cele măsurate de Eigen și colab [1-3]), pentru transferul de proton la bazele care formează legături de hidrogen cu solventul. Următoarele exemple sînt edificatoare în acest sens :



(XXII, 4—27)

unde $k_R = 5 \cdot 10^{10}\ M^{-1} \cdot s^{-1}$, iar $K = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ M, în timp ce sistemul :



(XXII, 4—28)

are pe $k_R = 7{,}5 \cdot 10^2\ M^{-1} \cdot s^{-1}$ și $K = 2 \cdot 10^{-5}$ M.

Transferul de proton între acizi și baze reprezintă etape elementare în reacțiile de cataliză acido-bazică, de aceea cunoașterea mecanismului de reacție al proceselor cu transfer de proton permite descifrarea reacțiilor catalizate ; ele vor fi tratate în secțiunea a III-a.

4.3. EFECTE IZOTOPICE LA PROCESELE CU TRANSFER DE PROTON

Dat fiind că protonul este lipsit de pătură de electroni, reacțiile cu transfer de proton vor depinde de proprietățile nucleului dintre care cea mai importantă este masa lui. Cum hidrogenul are cei trei izotopi : protiu, deuteriu și tritiu s-a putut pune în evidență că după cum în transfer este implicat unul sau altul dintre acești izotopi, vitezele de reacție măsurate diferă între ele. Studiile efectelor de izotop asupra vitezelor de reacție contribuie la elucidarea naturii procesului cu transfer de proton. În mod special, astfel de cercetări cu izotopi au furnizat informații despre structura stării de tranziție și despre natura și extinderea efectului de tunel în reacțiile cu transfer de proton. De aceea, în cele ce urmează vor

---

[1]) M. Eigen, W. Kruse, G. Maas, L. De Maeyer, *Progress in Reaction Kinetics*, 2, 287 (1964).

[2]) M. Eigen, *Angew.Chem.*, 75, 484 (1963).

[3]) M. Eigen, K. Kustin, *Intern. Council of Scientific Unions, Review of World Science*, 5, 97 (1963).

fi prezentate aspectele mai importante ale efectelor izotopice în absența și în prezența tunelării[1]).

În prima alternativă starea de tranziție într-o reacție cu transfer de proton poate fi tratată formal ca orice reacție chimică obișnuită. Ca atare, ea va fi caracterizată de o energie de activare și un coeficient preexponențial independent de temperatură.

Întrucît pătura electronică în protiu și deuteriu este la fel, în conformitate cu aproximația Born-Oppenheimer și distribuția electronilor de legătură va fi aceeași în ambele cazuri. Ca atare, transferul de proton sau deuteron poate fi reprezentat printr-o aceeași curbă de potențial, așa cum arată Bell[2]) prin figura XXII—21.

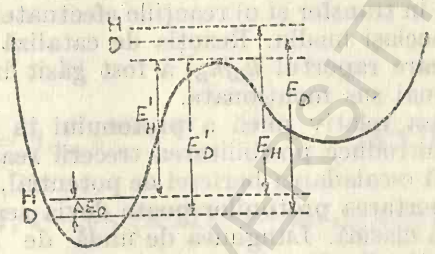


Fig. XXII—21. — Curba de potențial pentru transferul de proton și deuteron.

Reactanții XH respectiv XD nu au aceeași energie de zero $1/2\ h\nu_0$, fiind dependent de masă, ci diferă printr-o cantitate ΔE_0. Ca atare, este de așteptat ca și energiile de activare ale celor două procese să difere între ele prin aceeași cantitate. În realitate, diferența măsurată între aceste energii de activare ΔE, este de obicei mai mică decît ΔE_0, ceea ce indică pentru starea de tranziție de asemenea prezența de nivele cuantificate. Ca urmare, diferența dintre ΔE și ΔE_0 oferă indicații privitoare la mărimea corespunzătoare energiei punctului de zero și deci, a imaginii modurilor de vibrație, adică în ultimă instanță a structurii complexului activat [3]). Westheimer[4]) arată că energia punctului de zero în starea de tranziție poate fi atribuită vibrației de întindere secundară $\overleftarrow{X} \cdots H \cdots \overrightarrow{Y}$ (cu o mișcare oarecare a atomului de H, nespecificată) în starea de tranziție, care trebuie să fie sensibilă la substituția izotopului, fiind dependentă de constantele de forță a legăturilor parțiale cu hidrogenul. Frecvența modului de întindere $\overleftarrow{X} \cdots \overrightarrow{H} \cdots \overleftarrow{Y}$ care corespunde ordonatei de reacție nu este concordantă cu definiția stării de tranziție și ca atare, nu intră în discuție. În schimb, o stare de tranziție simetrică în care constantele de forță sînt la fel, face ca hidrogenul să nu fie în mișcare, astfel că frecvența respectivă este independentă de izotopul hidrogenului. In acest caz, în starea de tranziție nu mai există energia punctului de zero care să o compenseze pe aceea din starea fundamentală și ar trebui să se observe efectul maxim de izotop. În practică, s-a dovedit că, în starea de tranziție constantele de forță spre hidrogen, depind de tăria relativă

[1]) I. D. Clark, R. P. Wayne, în C. H. Bamford și C.F. H. Tipper (Ed.), "Comprehensive Chemical Kinetics", vol. 2, 1969, p. 360.

[2]) R. P. Bell, "The Proton in Chemistry", London, 1959, p. 191.

[3]) R. P. Bell, *Disse.Faraday.Soc.*, 39, 16 (1965).

[4]) F. H. Westheimer, *Chem.Rev.*, 61, 265 (1961).

a bazelor X și Y. Reprezentarea $\lg k_H/k_D$ funcție de ΔpK pentru reacțiile cu transfer de proton și deuteron de la legătura C—H a douăzeci de compuși diferiți, au condus la o curbă cu un maxim la $\Delta pK = 0$, adică a condiției pentru o stare de tranziție simetrică[1]).

Efectul izotopic asupra coeficientului preexponențial este însă relativ mic, astfel că pentru cele mai multe reacții cu transfer de proton $A_H/A_D \to 1$.

Pentru a se putea pune în evidență efectele cinetice de izotop asupra lui E și eventual A, trebuie însă îndeplinite următoarele trei condiții: a) procesul cu transfer de proton să fie determinant de viteză; b) substituția izotopică trebuie efectuată numai la atomul de hidrogen care este implicat în transfer și c) reacțiile efectuate cu cei doi izotopi să fie urmărite în același mediu. Reacția de cataliză bazică a bromurării cetonelor pentru care raportul k_H/k_D a fost găsit între 3 și 12 satisface cele trei cerințe mai sus menționate.

Masa relativ mică a protonului în comparație cu al oricărui alt cation, introduce posibilitatea trecerii reactanților prin tunel către produși, fără escaladarea barierei de potențial, astfel că la temperatura camerei comportarea protonilor poate devia semnificativ de la cea prezisă de mecanica clasică. Lungimea de undă de Broglie $\lambda = h/m_H v \simeq 1$ Å, adică de același ordin de mărime cu lățimea barierei de potențial pentru reacțiile cu transfer de proton, clasice. Bell [2]) arată că dacă bariera se presupune parabolică cu lățimea de bază $2a$, atunci viteza de trecere a sistemului prin tunel comparativ cu cea clasică de trecere peste barieră este:

$$\frac{k_{tun}}{k_{clas}} = \frac{u_t/2}{\sin u_t/2} = 1 + \frac{u_t^2}{24} + \frac{7u_t^4}{5760} + \ldots, \qquad \text{(XXII, 4—29)}$$

în care

$$u_t = \frac{h}{a\pi\sqrt{kT}}\sqrt{\frac{E}{2m}} < \frac{\pi}{2}, \qquad \text{(XXII, 4—30)}$$

relație care arată că deviațiile cele mai mari de la constanta de viteză clasică vor fi la temperaturile joase, așa cum rezultă și din figura XXII—22.

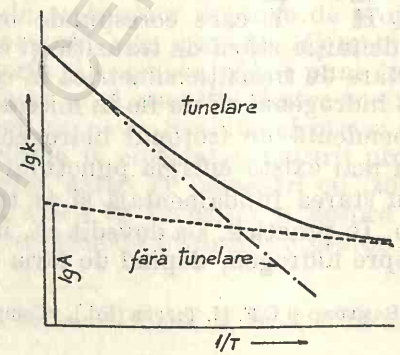


Fig. XXII—22. — Deviația de la liniaritate a lui $\lg k$ funcție de $1/T$ pentru o reacție de tunelare cuantomecanică.

[1] R. P. Bell, D. M. Goodall, *Proc.Roy.Soc.* (*London*), **A 297**, 273 (1966).
[2] R. P. Bell, *Trans.Faraday Soc.*, **55**, 1 (1959).

După cum se vede, variația corecției pentru tunelare cu temperatura, aduce o curbatură în reprezentarea grafică tip Arrhenius. Cînd tunelarea are astfel de efecte măsurabile asupra constantelor de viteză, se poate calcula cu ajutorul ec. (XXII, 4—29) efectul separat asupra energiei de activare E și factorului preexponențial A prin compararea valorilor lor experimentale diferite:

$$E = RT^2 \frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d}T} \text{ și } \ln A = \ln k + \frac{E}{RT}, \qquad \text{(XXII, 4—31)}$$

cu acelea așteptate clasic:

$$k_{\text{clas}} = A_{\text{clas}}\, \mathrm{e}^{-E_{\text{clas}}/RT}. \qquad \text{(XXII, 4—32)}$$

Combinînd între ele ec. (XXII, 4—29), (XXII, 4—30) și (XXII, 4—31), rezultă:

$$E = E_{\text{clas}} - RT\left(1 - \frac{u_t}{2}\operatorname{cotg}\frac{u_t}{2}\right) = E_{\text{clas}} - RT\left(\frac{u_t^2}{12} + \ldots\right)$$

și

$$A = A_{\text{clas}} \frac{u_t/2}{\sin u_t/2} \mathrm{e}^{\left(\frac{u_t}{2}\operatorname{cotg}\frac{u_t}{2} - 1\right)} = A_{\text{clas}}\left(1 - \frac{u_t^2}{24} + \ldots\right). \qquad \text{(XXII, 4—33)}$$

Aceste din urmă relații arată că tunelarea este importantă; valorile experimentale ale lui E și A vor fi dependente de temperatură și vor fi mai mici decît cele așteptate, clasice. Deoarece în expresia lui u_t intră masa, așa cum arată ec. (XXII, 4—30) rezultă posibilitatea unui efect izotopic mai ușor de pus în evidență asupra lui A decît a lui E. Astfel, un raport $A_{\text{H}}/A_{\text{D}} < 0{,}5$ sugerează existența unui proces de tunelare. De exemplu, pentru reacția de bromurare a 2-carbetoxiciclopentanonei în D_2O, catalizată de F^-, Bell[1]) a măsurat un $A_{\text{H}}/A_{\text{D}} = 0{,}04$.

Efecte izotopice foarte mari s-au pus în evidență la cataliza bazică împiedicată steric pentru reacția de iodurare a 2-nitropropanului [2]). Este de așteptat ca procesul de tunelare și deci efectul izotopic să devină relativ mai important într-o serie de reacții cu cît este împiedicarea sterică mai mare.

---

[1]) R. P. Bell, J. A. Fendley, J. R. Hulett, *Proc.Roy.Soc.(London)*, **A235**, 453 (1956).
[2]) E. S. Lewis, L. H. Funderbunk, *J.Am.Chem.Soc.*, **89**, 2322 (1967).

Tot Bell sugerează că, contribuția efectului izotopic la cinetica primară poate fi de aceeași natură cu efectul cauzat de restricțiile Franck-Condon la procesele cu transfer de electron. Într-adevăr, după cum se știe, viteza de relaxare dielectrică a apei este de unu pînă la două ordine de mărime mai înceată decît procesul cu transfer de proton[1,2]), după ce s-a realizat puntea de hidrogen. De aceea, păturile înconjurătoare de solvent trebuie să se reorganizeze, pentru ca transferul să poată avea loc, astfel că energia liberă de activare pentru procesul cu transfer de proton va include și termenul $\Delta\overset{*}{G}_{reorg}$. În aceste condiții, este de așteptat că, datorită masei mai mari, transferul de deuteron să fie mai lent decît cel de proton ; el cere o reorganizare mai redusă de solvent și prin urmare, are un $\Delta\overset{*}{G}_{reorg}$ mai mic. Un astfel de efect izotopic favorizează transferul de deuteron și tinde să reducă raportul k_H/k_D.

[1]) M. M. Kreevoy, E. A. Kretchmer, *J.Am.Chem.Soc.*, **86**, 2435 (1964).
[2]) E. Grunwald, E. Price, *J.Am.Chem.Soc.*, **86**, 2965, 2970 (1964).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY

Secțiunea a III-a

CATALIZA OMOGENĂ ȘI ENZIMATICĂ

Capitolul XXIII

MECANISME DE CATALIZĂ

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Reacțiile catalitice pot fi definite din punct de vedere cinetic ca secvențe închise — succesiuni ciclice de etape elementare cu regenerarea centrilor activi — în care centrii activi sînt puși la dispoziția reactanților de către o entitate separată denumită „catalizator"[1]).

Cataliza se definește ca modificarea selectivă a vitezei de reacție în prezența catalizatorului care participă în mod ciclic la interacții intermediare cu reactanții, dar care se regenerează din punct de vedere chimic după fiecare ciclu [2,3]).

După cum catalizatorul se găsește sau nu în aceeași fază cu reactanții, deosebim cataliza omogenă de cea eterogenă. Astfel, reacțiile catalitice omogene au loc de regulă în amestecuri de gaze și în soluții iar cele catalitice eterogene sînt mijlocite în general de catalizatori solizi sistemul de reactanți fiind în fază gazoasă sau lichidă. Catalizatorul solid mai este denumit și „contact". Un număr important de procese catalitice este mijlocit de complecși ino-organici ciclizați de suporturi de natură proteică prin intermediul catalizei fermentative (enzimatice). Fermenții posedă proprietăți intermediare între catalizatorii omogeni și cei eterogeni, de aceea reacțiile fermentative se mai numesc microeterogene.

Un catalizator poate să accelereze o reacție (cataliza propriu-zisă care este o cataliză pozitivă) sau poate să o frineze (cataliza negativă) ca de exemplu frinarea reacției dintre clor și hidrogen de către urmele de oxigen. Trebuie însă precizat de la început să nu se confunde cataliza negativă cu inhibiția. Inhibitorul angajat în interacția cu reactanții dispare, pe cînd catalizatorul negativ se regenerează.

În cataliza propriu-zisă, deosebit de importantă este proprietatea catalizatorului denumită „activitate catalitică" ce reprezintă capacitatea catalizatorului de a modifica viteza de reacție. Ea se poate exprima în diferite moduri. După Oswald, în cataliza omogenă, activitatea catalitică se măsoară prin raportul dintre constanta de viteză a reacției și concen-

---

[1]) M. Boudart, "Kinetics of Chemical Processes", New York, 1968, p. 60.
[2]) S. K. Boreskov, „Kratkaia Himiceskaia Entiklopedia", Moskva, 1963, p. 455.
[3]) D. V. Sokolskii, V. A. Druz, „Teoria gheteroghennogo kataliza", Alma Ata, 1968, p. 5.

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

tația catalizatorului. În mod similar activitatea catalizatorilor eterogeni se poate exprima prin constanta vitezei de reacție pe unitatea de suprafață (numărul de centri superficiali este evident proporțional cu suprafața catalizatorului)[1]). Activitatea catalitică se mai poate măsura ca viteza de reacție exprimată prin numărul de molecule ce reacționează în unitatea de timp pe unitatea de spațiu de reacție (adică volumul pentru cataliza omogenă și suprafața pentru cea eterogenă[2]). Pentru evaluări ale activității catalitice în scopuri tehnologice în locul suprafeței se poate utiliza volumul sau masa de catalizator.

Se mai definește o „activitate catalitică specifică" prin numărul de molecule transformate în unitatea de timp pe centru activ (gruparea activă din ferment sau catalizatorul omogen), activitate cunoscută sub numele TO (turnover number) care este generală pentru cele trei cazuri și permite compararea rezultatelor obținute în condiții diferite pentru anumite sisteme catalitice[3]). Din cele arătate rezultă că indiferent de modul de exprimare, activitatea catalitică nu poate fi concepută independent de cinetica procesului care se urmărește. Exprimarea activității catalitice doar prin gradul de conversie, pe catalizatori insuficient caracterizați este lipsită de semnificație ba chiar poate conduce la aprecieri eronate ale eficienței acestora.

Definiția prezentată mai înainte a catalizei subliniază și o altă trăsătură a catalizatorului și anume „selectivitatea". Grație acestei caracteristici catalizatorul realizează cu precădere una din multiplele transformări posibile termodinamic, ale sistemului de reactanți. Un exemplu devenit clasic de transformare selectivă îl constituie reacția alcoolului etilic pe diferiți catalizatori. În prezența cuprului alcoolul se dehidrogenează, în timp ce în prezența aluminiului sau acidului sulfuric, se deshidratează.

O categorie specială de cataliză o constituie autocataliza. În acest caz accelerarea reacțiilor chimice se realizează cu ajutorul unuia din reactanți sau produșilor de reacție.

Desigur și reacțiile înlănțuite ar putea fi considerate reacții catalitice de acest gen. Trebuie totuși specificat că în cazul acestora, centrii activi (purtătorii lanțului) generați de însuși sistemul de reactanți sînt de cele mai multe ori legați în molecula polimerului sau în anumite regiuni ale acestuia, deși în proporții mici în raport cu greutatea lui.

Trebuie însă bine subliniat că *un catalizator nu poate deplasa echilibrul chimic.* El crește viteza de apropiere de poziția de echilibru, care este chimic și termodinamic posibil și în absența catalizatorului, *fără a modifica sensibil variația energiei libere a reacției.*

Echilibrul odată atins, catalizatorul mărește de același număr de ori și constanta de viteză a reacției inverse. Astfel se explică de ce de exemplu catalizatorii pentru dehidrogenare accelerează și procesele de hidrogenare. Așadar, pentru a asigura eficiența acțiunii catalitice se reco-

---

[1]) B. N. Dolgov, „Kataliz v organiceskii himii", Leningrad, 1959, p. 60.

[2]) S. L. Kiperman, „Uvedenie v kinetiku gheteroghennîh kataliceskih reaktii", Moskva, 1964, p. 9, 11.

[3]) M. Boudart, *AIChE*, **18**, 765 (1972).

mandă ca reacțiile să fie conduse în condiții depărtate de cele corespunzătoare echilibrului chimic.

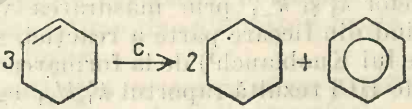
Imposibilitatea deplasării echilibrului chimic prin cataliză poate fi înțeleasă pe baza unui raționament prin reducerea la absurd. Să presupunem că un catalizator ar putea acționa asupra echilibrului chimic, cu alte cuvinte într-un anumit sistem de reactanți în lipsa catalizatorului se realizează o anumită stare de echilibru, iar în prezența lui o altă stare de echilibru. Să mai presupunem că reacția se caracterizează prin degajare de energie. În asemenea condiții, introducînd și scoțînd în mod repetat catalizatorul din sistem s-ar putea obține lucru mecanic cu o singură sursă termică adică un perpetuum mobile de speța a II-a.

Anumite substanțe inactive catalitic în stare pură, adăugate la catalizator pot să-i mărească sau să micșoreze activitatea acestuia. Asemenea substanțe cu un astfel de rol sînt denumite *promotori*, respectiv *otrăvuri*.

Bunăoară, se știe că oxidarea naftalinei cu acid sulfuric concentrat poate fi accelerată de către acidul boric. În procesele biochimice, cofermenții joacă rol de promotori. În schimb compușii cu sulf otrăvesc catalizatorii metalici de hidrogenare. În unele cazuri aceeași substanță poate să acționeze atît ca promotor cît și ca otravă. Astfel, în cazul oxidării etilenei mici cantități de clor măresc activitatea catalizatorului de argint, creșterea însă a cantității acestuia aduce după sine încetinirea oxidării. O substanță cu un asemenea rol se numește *modificator*.

Pentru mărirea suprafeței active și a rezistenței mecanice catalizatorii eterogeni se depun pe substanțe inerte cu un grad înaintat de dispersie (cărbune, carborund, aluminiu) numite suporți. Există indicații potrivit cărora suportul interacționează cu catalizatorul modificîndu-i activitatea.

Cercetarea fenomenelor de cataliză enzimatică a sugerat ideea că un catalizator posedă un complex de funcții de dirijare, reglare și programare a proceselor chimice și fiziologice care a fost denumit „cibernetica proceselor catalitice[1]). Aceste considerații sînt valabile și pentru catalizatorii obișnuiți la care pot să predomine doar unele din următoarele funcții cibernetice: activitate, selectivitate, conjugarea a două sau mai multe procese, ca de exemplu: hidrogenarea și dehidrogenarea așa-numita cataliză ireversibilă Zelinski:



și funcția morfologică de conferire a unei anumite structuri chimice și spațiale produsului de reacție (catalizatori oxizi și complecși metaloorganici).

[1]) Z. Roginski, *Problemî Kineliki i kataliza*, **11**, 15 (1966); **12**, 7 (1968).

Această secţiune va fi consacrată cineticii reacţiilor de cataliză omogenă şi enzimatică, iar în secţiunea a V-a va fi prezentată cinetica reacţiilor catalitice eterogene cu teoriile în vigoare ca şi fenomenele de chemosorbţie ce preced sau însoţesc actul catalitic elementar.

2. MECANISME DE CATALIZĂ

Reacţia necatalizată comparativ cu cea catalizată se reprezintă prin ecuaţiile chimice:

$$R \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} P$$

şi (XXIII, 2–1)

$$R + C \underset{k'_{-1}}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}} P + C$$

fiecare din ele fiind caracterizată de variaţia corespunzătoare a energiei libere de reacţie:

$$-\Delta G_0 = RT \ln K = RT \ln \frac{k_1}{k_{-1}}, \qquad \text{(XXIII, 2–2)}$$

$$-\Delta G'_0 = RT \ln K' = RT \ln \frac{k'_1}{k'_{-1}}.$$

Potrivit definiţiei adoptată în introducere pentru catalizator, urmează că: $\Delta G_0 \simeq \Delta G'_0$ şi deci:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k'_1}{k'_{-1}} \text{ sau încă } \frac{k_1}{k'_1} = \frac{k_{-1}}{k'_{-1}}, \qquad \text{(XXIII, 2–3)}$$

care arată într-adevăr că orice schimbare adusă de prezenţa catalizatorului în constanta de viteză a procesului direct este însoţită de o schimbare corespunzătoare în constanta de viteză a reacţiei inverse. Evaluarea separată a constantelor k'_1 şi k'_{-1} prin măsurarea vitezei iniţiale a reacţiei catalizate, pornind din fiecare parte a reacţiei, susţin această concluzie. Astfel din datele lui Knoblauch[1]) de la formarea şi hidroliza acetatului de etil în prezenţă de HCl rezultă raportul k'_1/k'_{-1} egal cu 2,94 la aceeaşi temperatură pentru care s-a determinat o constantă de echilibru $K' = 2{,}84$. S-au mai găsit şi alte reacţii cu o concordanţă bună. Totuşi, cinetica reacţiilor în condiţiile „iniţiale" adică departe de momentul atingerii echilibrului nu este totdeauna la fel ca cinetica aceleiaşi reacţii în apropierea echilibrului. Aceasta datorită faptului că mecanismul comportă în realitate mai multe etape care implică apariţia de intermediari şi este posibil

[1]) O. Knoblauch, *Z.phys.Chem.* (*Leipzig*), **22**, 268 (1897).

ca etapa determinantă de viteză pentru începutul reacției să nu fie aceeași cu cea din condițiile de echilibru[1-3]). Totuși, compararea datelor cinetice în condițiile inițiale cu cele de echilibru reprezintă un test al validității mecanismului propus pentru diverse reacții complexe, așa cum pare să convingă următorul exemplu :

$$\text{ionul fumarat} + H_2O \rightleftharpoons H_2O + \text{ionul malat}$$

reacție catalizată de enzima fumaraza. Constanta de echilibru a fost determinată din măsurători spectrofotometrice, la diverse concentrații ale ionului fumarat.

În prezența enzimei se formează un intermediar X conform schemei :

$$H_2O + F^{-2} + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} M^{-2} + E$$

S-au măsurat vitezele inițiale ale reacției directe la diferite concentrații inițiale de ion fumarat (F^{-2}), și vitezele inițiale ale reacției inverse, cu concentrații inițiale variabile în ionul malat (M^{-2}). Astfel, Alberty[4,5]) găsește spectrofotometric o constantă de echilibru egală cu 4,45 și o constantă cinetică de echilibru de 4,2. În prezența catalizatorului reacția catalizată decurge în paralel competitiv cu cea necatalizată astfel că experimental se poate obține funcție de sistem, o reacție de ordinul unu în concordanță cu ecuația :

$$k = k_0 + k_c[C]^n.$$

Dacă adaosurile succesive de catalizator aduc o creștere proporțională a lui k atunci $n = 1$ și constanta de viteză a reacției catalizate devine în mod efectiv o constantă bimoleculară :

$$k = k_0 + k_2 n_c.$$

Prin reprezentarea grafică separată a lui k_0 și k_2, funcție de $1/T$ se obțin energiile aparente de activare ale celor două reacții. Cînd prezența unor cantități mici de catalizator are un efect mare asupra vitezei de reacție, k_0 poate fi neglijat față de k_2. Astfel, descompunerea apei oxigenate în prezența unor cantități infime de catalizator crește constanta de viteză a reacției de milioane de ori.

Uneori se poate întîmpla ca reacția să nu poată avea loc decît numai în prezență de catalizatori (ex : hidroliza caseinei).

---

[1]) G. M. Schwab, "Catalysis", London, 1937, p. 15, traducere din l. germană.

[2]) A. A. Frost, *J.Chem.Educ.*, **18**, 272 (1941).

[3]) M. Manes, L. J. E. Hofer, S. Weller, *J.Chem.Phys.*, **18**, 1355 (1950).

[4]) R. A. Alberty, R. M. Bock, *J.Am.Chem.Soc.*, **75**, 1921 (1953).

[5]) R. A. Alberty, *Advanc.Enzymol.*, **17**, 1 (1955).

Cu toată marea diversitate a reacţiilor catalitice ele se grupează în două tipuri principale de mecanisme. Unul dintre acestea se poate aplica şi la tratarea reacţiilor de cataliză eterogenă, celălalt este în special caracteristic reacţiilor catalizate în lanţ.

Mecanismul I prevede că reacţia decurge în mai multe etape cu formare de intermediari care reacţionează. Cel mai simplu sistem[1]) este:

$$R + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X \qquad \text{(XXIII, 2—4)}$$

$$X + R' \xrightarrow{k_3} P + C$$

De obicei intermediarul sau intermediarii X nu sînt stabili, astfel că sînt implicaţi imediat în procese mai rapide. Cînd $k_2 > k_3$, se realizează repede o concentraţie în X foarte aproape de concentraţia de echilibru a perechii reactante încît formarea lentă a produşilor are un efect neînsemnat. Un astfel de intermediar este denumit *de tip Arrhenius* întrucît este asemănător intermediarului activat sugerat de Arrhenius ce se formează din reactanţi, în toate reacţiile chimice. Evident, pînă la formarea lui X trebuie să se treacă prin starea de tranziţie, deci X nu este complexul activat ci un intermediar de reacţie.

Cînd k_2, $k_3 \gg k_1$ intermediarul se numeşte de *tip Van't Hoff*. De fapt cinetica adecvată pentru fiecare din aceste situaţii se dovedeşte a fi cazuri particulare ale unei ecuaţii de viteză generală rezultată din secvenţele (XXIII, 2—4). Astfel, dacă se presupune că X îşi atinge rapid concentraţia sa staţionară mică, atunci aplicînd aproximaţia stării staţionare se obţine:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[R][C] - k_2[X] - k_3[X][R'] = 0, \qquad \text{(XXIII, 2—5)}$$

unde $[R] = [R_0] - [X]$; $[C] = [C_0] - [X]$ pe care înlocuindu-le în ecuaţia (XXIII, 2—5) rezultă:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1([R_0]-[X])([C_0]-[X]) - k_2[X] - k_3[X]([R'_0] - [X]) = 0,$$

$$k_1([R_0][C_0] - [R_0][X] - [C_0][X] + [X]^2) - k_2[X] - k_3[R'_0][X] + + k_3[X]^2 = 0.$$

Neglijînd termenii mici în $[X]^2$ comparativ cu ceilalţi, se obţine concentraţia staţionară:

$$[X] = \frac{k_1[R_0][C_0]}{k_1[R_0] + k_1[C_0] + k_3[R'_0] + k_2}. \qquad \text{(XXIII, 2—6)}$$

[1]) P. G. Ashmore, "Catalysis and Inhibition of Chemical Reaction", London, 1963, p. 14.

Scriind viteza de reacție în raport cu produsul care se formează, pentru momentul inițial, rezultă:

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t=0} = \frac{k_1 k_3 [R_0][C_0][R_0']}{k_2 + k_1[R_0] + k_1[C_0] + k_3[R_0']} = v_0. \qquad \text{(XXIII, 2—7)}$$

Cum $[C_0] \ll [R_0]$, $[R_0']$, putem neglija termenul de la numitor în $[C_0]$ astfel că:

$$v_0 = \frac{k_1 k_3 [R_0][R_0'][C_0]}{k_2 + k_1[R_0] + k_3[R_0']} \qquad \text{(XXIII, 2—8)}$$

Mărimea relativă a lui $k_3[R_0']$ determină dacă intermediarul este de tip Van't Hoff sau Arrhenius și dacă poate altera în mod sensibil cinetica reacției.

Astfel dacă $k_3[R_0'] \ll k_2 \sim k_1[R_0]$, intermediarul X este de tip Arrhenius și viteza de reacție devine:

$$v_0 = \frac{k_1 k_3 [R_0][R_0'][C_0]}{k_2 + k_1[R_0]}. \qquad \text{(XXIII, 2—9)}$$

Se vede că viteza la momentul inițial este proporțională cu $[R_0']$ și $[C_0]$ la puterea întîia, dar prezintă un ordin de reacție variabil în raport cu $[R_0]$. Deoarece factorul $k_1[R_0]/(k_2 + k_1[R_0])$ este mai mic ca unitatea, viteza v_0 trebuie să fie mai mică decît viteza reacției v_1.

Dacă $k_3[R_0'] \gg k_2 \sim k_1[R_0]$, atunci X este un intermediar de tip Van't Hoff și viteza reacției v_0 devine:

$$v_0 = k_1[R_0][C_0], \qquad \text{(XXIII, 2—10)}$$

deci viteza inițială în acest caz este egală chiar cu viteza primei reacții din secvență, v_1. Este de menționat că ecuația (XXIII, 2—8) are aceeași formă cu cea dedusă pentru reacțiile catalizate de enzime[1] iar ecuația (XXIII, 2—9) este forma mai simplă dedusă de Michaelis—Menten[2].

În expresia generală (XXIII, 2—8) dacă una din concentrații este sistematic crescută într-un set de experimente, spre exemplu $[R_0]$, și se măsoară viteza inițială de reacție se obține o creștere a acesteia pînă atinge o valoare de maxim, ceea ce înseamnă că ordinul în raport cu $[R_0]$ va varia monoton de la valoarea unu la zero. O comportare similară se poate obține și în raport cu $[R_0']$ dar niciodată cu $[C_0]$ care găsindu-se într-o concentrație foarte mică comparativ cu a celorlalți viteza rămîne la va-

[1] G. E. Briggs, J. B.S. Haldane, *Biochem.J.*, **19**, 338 (1925).
[2] L. Michaelis, M. L. Menten, *Biochem.Z.*, **49**, 333 (1913).

loarea unu în raport cu catalizatorul. Astfel, dacă se creşte $[R_0]$, viteza iniţială maximă este $k_3[R_0][C_0]$ iar dacă $[R_0']$ este variat, viteza iniţială maximă este $k_1[R_0][C_0]$; din aceste două ecuaţii cu două necunoscute k_1 şi k_3 pot fi determinate.

Să revenim la expresia vitezei iniţiale v_0 dată de ecuaţia (XXIII, 2—7) scrisă sub forma sa reciprocă :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{k_2 + k_1[C_0] + k_3[C_0]}{k_1 k_3 [R_0'][C_0][R_0]} + \frac{1}{k_3 [R_0'] [C_0]} . \qquad \text{(XXIII, 2—11)}$$

Dacă ne referim la varianta $[C_0]$ şi $[R_0']$ menţinute constante şi $[R_0]$ variabil atunci produsul $k_3[R_0'][C_0]$ este aşa-numita valoare iniţială maximă v_{max} astfel că ecuaţia (XXIII, 2—11) poate fi scrisă :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{k_2 + k_1[C_0] + k_3 [R_0']}{k_1 v_{max} [R_0]} + \frac{1}{v_{max}}, \qquad \text{(XXIII, 2—12)}$$

cunoscută sub denumirea de ecuaţia lui Lineweaver—Burk[1]) mult aplicată în cinetica enzimatică, din care se vede că o reprezentare grafică $\frac{1}{v_0}$ funcţie de $1/[R_0]$ trebuie să conducă la o dreaptă a cărei ordonată la origine este $1/v_{max}$ iar panta $k_2+k_1[C_0]+k_3[R_0]/k_1 v_{max}$. Cum k_1 şi k_3 au fost în prealabil determinate aşa cum s-a arătat mai sus, iar $[C_0]$ şi $[R_0]$ sînt concentraţiile cunoscute menţinute constante, rezultă imediat posibilitatea evaluării lui k_2. Multe reacţii catalitice ascultă de ecuaţiile (XXIII, 2—7), (XXIII, 2—8) sau formele lor simplificate, printre care cele de cataliză acido-bazică, cele enzimatice şi eterogene.

Pentru mecanismul I mai sus prezentat este caracteristic faptul că viteza reacţiei catalizate (ce decurge în cîteva trepte) nu poate depăşi viteza procesului iniţial dintre reactant şi catalizator. Aceasta înseamnă că pentru a avea loc cataliza, catalizatorul trebuie neapărat să reacţioneze mai rapid cu unul din reactanţi decît s-ar descompune acesta, sau decît ar reacţiona cu celălalt reactant. Acest lucru stă la baza unor legi de cataliză ca cea a lui Brönsted pentru cataliza omogenă şi se reflectă şi în cele de cataliză eterogenă, bunăoară în faptul că viteza reacţiei catalizate nu poate fi mai rapidă decît viteza de chemosorbţie a reactantului.

Total diferit se pune problema pentru mecanismul II.

Mecanismul II priveşte reacţiile ce decurg printr-o succesiune de foarte multe etape, în care „centrii lanţului" sînt consumaţi şi regeneraţi. Existenţa acestor centri, presupune formarea lor prealabilă prin reacţii de iniţiere. Ei pot fi însă scoşi din sistem prin reacţii de terminare „liniare" cînd centrul activ reacţionează cu peretele sau un inhibitor I, şi „mutuale" cînd doi centri reacţionează între ei cu formarea unui produs

[1]) H. Lineweaver, D. Burk, *J.Am.Chem.Soc.*, **56**, 658 (1934).

inert (vezi secțiunea II-a, cap. XXII, paragraf 3). Exemplificăm printr-o reacție în lanț mai simplă, în faza gaz, sinteza de HCl, care poate fi inițiată de catalizatorul NO

$$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$$

Schema generală de reacție este deci:

inițiere $\quad C \rightarrow X \quad v_i = k_i[C] \qquad (a)$

propagare $\quad X + R + R' \rightarrow P + X \quad v_p = k_p\,[X][R]\,[R'] \qquad (b)$

terminație liniară $\quad X + I \rightarrow$ scoate pe X $\quad v_t = k_t\,[X][I]) \qquad (c)$

terminație mutuală $\quad X + X \rightarrow$ scoate pe X $v_m = k_m\,[X]^2 \qquad (d)$

Viteza totală de reacție este egală cu viteza etapei de propagare v_p care se presupune a fi de cîteva ori mai mare decît a etapei de terminare.

Dacă reacția atinge o stare staționară atunci viteza de formare a lui X(a) trebuie să fie egală cu viteza cu care este scos din sistem. Dacă ambele procese (b) și (c) contribuie la scoaterea lui X, expresia vitezei capătă o formă foarte complicată pentru valorificare, de aceea se aleg acele condiții experimentale în care să predomine una din ele. Astfel, dacă se lucrează cu un amestec gazos de înaltă puritate (care să excludă de ex. prezența inhibitorului I) și cu un raport mare volum/suprafață pentru reactor, va predomina procesul (b). Invers, adăugînd în mod deliberat mici cantități de inhibitor și folosind un reactor mic, etapa (c) devine predominantă. În aceste condiții spre ex. pentru terminarea liniară, aplicînd principiul staționarității pentru centrul activ al lanțului se obține:

$$k_i[C] = k_t\,[X][I]. \qquad (XXIII,\ 2-13)$$

Cum viteza de reacție $v = k_p\,[X][R][R']$, înlocuind pe [X] cu echivalentul său rezultat din (XXIII, 2—13) rezultă:

$$v_t = \frac{k_p\,k_i\,[C][R][R']}{k_t[I]}. \qquad (XXIII,\ 2-14)$$

Viteza de reacție în acest caz este dată de viteza procesului de inițiere multiplicată cu factorul $k_p[R][R']/k_t[I]$ care este de fapt egal cu v_p/v_t, lungimea lanțului > 1 (pînă la 10^4). Acest factor duce la eficacitatea catalizatorului în reacțiile înlănțuite și explică de ce o cantitate mică de catalizator poate conduce la o viteză rapidă chiar dacă catalizatorul nu este generat de reacții ca etapa (b).

Pentru o reacție cu terminație mutuală viteza de reacție va fi:

$$v_m = \frac{k_p\,[R][R']\sqrt{k_i[C]}}{\sqrt{k_m}}. \qquad (XXIII,\ 2-15)$$

Cînd centrul activ X este un radical mare, de tip alchilic atunci etapa (d) reprezintă o reacție de recombinare sau disproporționare. Cînd X are dimensiuni mici constanta de viteză k_m este mai complexă căci etapa respectivă trebuie să mai implice o altă moleculă pentru preluarea energiei de recombinare a radicalilor, care poate fi oricare din moleculele sistemului.

Din aceste considerații rezultă că stabilirea legii cinetice a unei reacții în lanț poate da informații privind modul de terminare al lanțurilor (în [C] sau $[C]^{1/2}$).

În ceea ce privește energia de activare a proceselor catalizate să ne referim de asemenea la cele două mecanisme și anume pornind tot de la expresiile vitezelor inițiale, în cazul concret al unor concentrații mici. În aceste condiții în cadrul mecanismului I viteza reacției în care este implicat un intermediar Arrhenius (XXIII, 2—9) devine:

$$v_0 = \frac{k_1 k_3}{k_2} [R_0][R'_0][C_0], \qquad \text{(XXIII, 2—16)}$$

iar pentru intermediarul Van't Hoff rămîne ec. (XXIII, 2—10). Presupunînd că fiecare constantă de viteză a etapelor individuale ascultă de legea exponențială a lui Arrhenius, energia de activare totală a reacțiilor catalizate va fi:

$$Ia: E_1 + E_3 - E_2 \quad \text{și} \quad Ib: E_1.$$

Aceasta înseamnă că energia de activare determinată experimental pentru reacția catalizată este numai în cazul intermediarului Van't Hoff egală cu energia de activare a etapei determinante de viteză. Pentru mecanismul care implică intermediarul Arrhenius, la energia de activare a etapei determinante de viteză E_3 se adaugă diferența dintre energia de activare a reacției 1, E_1 și a reacției 2, E_2, adică ΔE căldura absorbită în reacția directă, ceea ce este ilustrat în figura XXIII—1*a*.

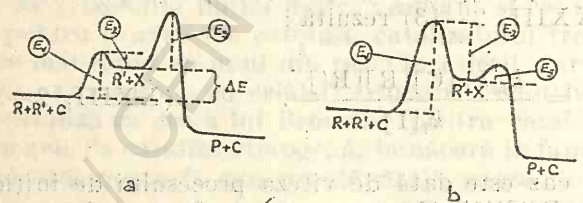


Fig. XXIII—1. — Energia de activare a reacțiilor catalizate: *a*) mecanismul *Ia* și *b*) mecanismul *Ib*.

În general, reacții de cataliză eterogenă, de ex. descompunerea oxidului de azot pe o suprafață de aur, se încadrează la *Ia* și acestea vor fi amplu discutate în secțiunea a V-a. În cazul *Ib* din figura XXIII—1, energia de activare cea mai mare E_1 este cea care se ia în considerare.

În cadrul mecanismului II, vom distinge de asemenea două cazuri, *IIa* și *IIb* pentru care:

$$IIa: E_p + E_i - E_t, \qquad IIb: E_p + \frac{1}{2}(E_i - E_m).$$

De obicei energia E_i este destul de mare, deși mai mică decît cea corespunzătoare reacției necatalizate; E_p este mică iar E_t și E_m sînt foarte mici. Pentru cazul II*a* energia aparentă de activare va fi mai mare decît a etapei ce implică pe catalizator, în timp ce în cazul II*b* ea va fi considerabil mai mică.

Adesea energia de activare a reacției catalizate este mai mică decît cea a reacției necatalizate. În tabloul XXIII—1 este exemplificată această comportare pe o serie de reacții. Totuși, așa cum se va vedea mai departe, nu este corect a considera că vitezele relative ale reacției sînt date de raportul simplu $(e^{E_{necat}/RT})/(e^{E_{cat}/RT})$.

TABLOUL XXIII—1

Reacția	Catalizatorul	T, °C	E, kcal/mol	Referințe
Desc. acetaldehidei	fără	450	46—50	[1]
	vapori de I_2	320	32,5	[1]
Desc. oxidului nitros	fără	900	58,5	[2]
	vapori de I_2	900	49,0	[2]
	suprafață Pt	700	32,5	[3]
Desc. apei oxigenate în soluție apoasă	fără	0—50	17—18	[4]
	I^-	„	13—14	[4]
	Fe^{+++}	„	10	[4]
	suprafața Pt	„	11—12	[4]
	enzima catalaza	„	1— 2	[4]
orto $H_2 \rightleftharpoons$ para H_2	fără	700—800	60	[5]
	folie Au	peste 300	17,5	[6]
		50—230	5,2	[6]
Inversia zahărului	H^+	25	25,0	[7]
	invertaza(malț)	25	13,0	[7]

Există însă o serie de alte reacții catalizate de diferiți acizi și baze ca și cele de suprafață, la care energia de activare nu variază sensibil de la un catalizator la altul, și schimbarea vitezei de reacție, în acest caz, se corelează mai bine cu variația coeficientului preexponențial A așa cum arată Bell[8] la iodurarea acetonei catalizată de acid, sau mutarotația glucozei catalizată bazic. Explicațiile evident nu sînt simple și nici nu au un caracter foarte general, astfel că în capitolele următoare vor fi analizate reacțiile catalizate de diferite tipuri, cu interpretările respective.

[1] C. N. Hinshelwood, "The Kinetics of Chemical Change", Oxford, 1940, p. 244.
[2] F. F. Musgrave, C. N. Hinshelwood, *Proc.Roy.Soc.*, A137, 25 (1932).
[3] C. N. Hinshelwood, C. R. Prichard, *J.Chem.Soc.*, 327 (1925).
[4] K. J. Laidler, "The Chemical Kinetics of Enzyme Action", Oxford, 1958, p. 199.
[5] A. Farkaș, L. Farkaș, *Proc.Roy.Soc.*, A152, 124 (1935).
[6] D. D. Eley, D. R. Rossington, "Chemisorption", London, 1957, p. 137.
[7] K. J. Laidler, "Chemical Kinetics", New York, 1950, p. 310.
[8] R. P. Bell, "Acid Base Catalysis", Oxford, 1950, p. 176.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. AUTOCATALIZA ȘI INHIBIȚIA. INDUCȚIA

Există reacții în care unul din intermediari sau chiar produșii finali de reacție pot acționa drept catalizatori în reacția respectivă. Deoarece în acest caz catalizatorul este furnizat de însuși sistemul reactant, reacția se numește de *autocataliză*. Cele mai multe dintre ele sînt reacții catalizate de acizi. Efectul autocatalitic este cu atît mai mare cu cît acidul format în reacție este mai puternic disociat și deci generează ușor ionii de hidrogen catalizatori, în cazul unei catalize specifice prin ioni de hidrogen.

În această categorie intră hidroliza esterilor anorganici. Bunăoară reacția :

$$RCOOR' + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + R'OH \qquad \text{(XXIII, 3—1)}$$

în soluții apoase diluate decurge extrem de încet urmînd o cinetică de ordinul II sau mai exact de pseudo ordinul I, de viteză :

$$v_1 = k_1[H_2O][RCOOR'] = k_1'[RCOOR'], \qquad \text{(XXIII, 3—2)}$$

pe un parcurs de 10—20 % din reacție (atîta timp cît reacția inversă de esterificare rămîne neînsemnată). Acidul rezultat din reacție în timpul hidrolizei, catalizează procesul de reacție (XXIII, 3—1) cu o viteză :

$$v_2 = k_2\,[RCOOH]\,[RCOOR'], \qquad \text{(XXIII, 3—3)}$$

astfel că reacția totală are viteza :

$$v = v_1 + v_2 = k_1(a - x) + k_2\,(a - x)x = (k_1 + k_2x)(a - x). \qquad \text{(XXIII, 3—4)}$$

Curba cinetică de autoaccelerare are o formă caracteristică în S. Reacția de halogenare a acetonei este un alt exemplu de autocataliză, a cărei reacție stoechiometrică este

$$CH_3COCH_3 + X_2 \rightarrow CH_3COCH_2X + HX \qquad \text{(XXIII, 3—5)}$$

În realitate reacția este mult mai complexă. Astfel, s-a stabilit[1]) că la concentrații suficient de mari de halogen viteza este independentă de concentrația acestuia și deci și de halogenul folosit. Aceasta a condus la ideea că etapa determinantă de viteză este enolizarea acetonei :

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{C} = CH_2 \qquad \text{(XXIII, 3—6)}$$

[1]) R. P. Bell, K. Yates, *J.Chem.Soc.*, 1927 (1962).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

căreia îi urmează adiția halogenului la dubla legătură și eliminarea unei molecule de acid halogenat :

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2+X_2 \rightarrow CH_3-\overset{\overset{X}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_2X \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2X+HX \qquad \text{(XXIII, 3—7)}$$

Acidul format accelerează el însuși reacția. Acest lucru a fost dovedit prin rezultatele experimentale obținute de la studiile de cataliză acidă efectuate cu o serie de acizi. Ele pledează pentru un mecanism ce constă într-o etapă inițială de protonare a acetonei :

$$BH^+ + CH_3-CO-CH_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3\underset{\underset{\overset{+}{O}H}{\|}}{C}-CH_3+B \qquad \text{(XXIII, 3—8)}$$

care cedează apoi protonul bazei, acetona rămînînd în forma sa enolică :

$$CH_3-\underset{\underset{\overset{+}{O}H}{\|}}{C}-CH_3+B \xrightarrow{k_2} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2+BH^+ \qquad \text{(XXIII, 3—9)}$$

În etapa următoare intervine halogenarea enolului așa cum s-a arătat la (XXIII, 3—7) cu formarea de HX. Evident, HX apărut în sistem poate la rîndul lui protona acetona, autocatalizînd reacția.

În tabloul XXIII—2 sînt date constantele catalitice obținute din aceste studii :

TABLOUL XXIII—2

Constantele catalitice de la iodurarea acetonei

Catalizatorul	K_a	$K_a \cdot 10^6$, $M^{-1} \cdot s^{-1}$	
		exper.	calc.
Acidul dicloracetic	$5{,}7 \cdot 10^{-2}$	220	270
Acidul α-β-dibrompropionic	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$	63	54
Acidul monocloracetic	$1{,}41 \cdot 10^{-3}$	34	32
Acidul glicolic	$1{,}54 \cdot 10^{-4}$	8,4	7,9
Acidul β-clorpropionic	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	5,9	6,2
Acidul acetic	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	2,4	2,2
Acidul propionic	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	1,7	1,8
Acidul trimetilacetic	$9{,}1 \cdot 10^{-6}$	1,9	1,5

Ecuația vitezei pentru reacțiile autocatalitice este de forma generală :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(c+x), \qquad \text{(XXIII, 3—10)}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

în care cu a s-a notat concentraţia substratului şi cu c a catalizatorului rezultat din reacţie. După cum arată ec. (XXIII, 3—10) această concentraţie creşte pe măsură ce reacţia înaintează, fiind generată însăşi de ea. Integrarea ecuaţiei duce la expresia:

$$k = \frac{1}{t(a+c)} \ln \frac{a(c+x)}{c(a-x)}. \qquad \text{(XXIII,3—11)}$$

Din ec. (XXIII, 3—11) se poate explicita x, prin:

$$x = c \frac{1 - e^{(a+c)kt}}{1 + \frac{c}{a} e^{(a+c)kt}} \qquad \text{(XXIII, 3—12)}$$

ecuaţie care arată variaţia lui x cu timpul.
Ea constituie expresia analitică a unei curbe cu punct de inflexiune, care este cu atît mai pronunţat cu cît concentraţia iniţială a catalizatorului c, este mai mare. Figura XXIII—2 ilustrează acest lucru[1]). Punctul de inflexiune corespunde momentului pentru care viteza de reacţie atinge valoarea sa maximă şi rezultă din derivarea ecuaţiei (XXIII, 3—10):

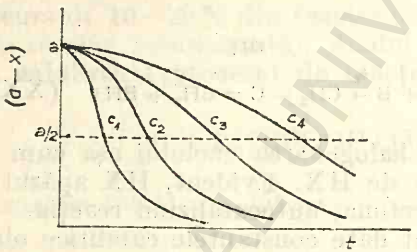


Fig. XXIII—2. — Curbe cinetice de autocataliză ($c_1 > c_2 > c_3 > c_4$).

$$\frac{d^2x}{dt^2} = k(a-x) - k(c+x) = 0, \qquad \text{(XXIII, 3—13)}$$

de unde

$$x = \frac{a-c}{2}, \qquad \text{(XXIII,3—13')}$$

moment pentru care concentraţia reactantului netransformat este:

$$a - x = \frac{a+c}{2} \qquad \text{(XXIII, 3—14)}$$

Din aceste relaţii se vede că în condiţiile unei concentraţii mici de catalizator punctul de inflexiune se situează la momentul în care concentraţia reactantului s-a înjumătăţit.

[1]) G. Niac şi colab., „Chimie fizică", vol. 3, Bucureşti 1971, p. 339.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Alura curbelor catalitice în formă de S arată că viteza de reacție crește pînă la punctul de inflexiune datorită creșterii concentrației catalizatorului, după care urmează o scădere a vitezei datorită scăderii concentrației reactantului.

Din aceeași figură se constată o altă caracteristică a reacțiilor autocatalizate, și anume prezența unei perioade de inducție. Aceasta corespunde acumulării unei concentrații convenabile de catalizator în sistem pentru a interveni cu eficacitate la catalizarea reacției.

Termenul de inhibiție este sinonim cu cataliza negativă. Ea se caracterizează prin încetinirea reacției de către substanțe străine de sistem sau din interiorul sistemului, cum ar fi produșii de reacție.

Cazurile frecvente de inhibiție în cinetica omogenă se întîlnesc la procesele radicalice în care inhibitorii funcționează ca niște trape pentru centrii activi, împiedicînd astfel propagarea lanțului.

Un exemplu îl constituie inhibiția reacțiilor care decurg prin atomul de H, de către acidul iodhidric. Într-adevăr

$$IH + \dot{H} \rightarrow H_2 + \dot{I}$$

hidrogenul atomic este scos din sistem apărînd atomul de iod, comparativ nereactiv, care în mod preferențial se recombină :

$$2\dot{I} + M \rightarrow I_2 + M$$

Un alt exemplu îl constituie inhibiția reacției de oxidare a unor compuși ca de exemplu : sulfitul de Na sau aldehida benzoică de către cantități mici de anumiți alcooli ca manitolul sau alcoolul benzilic.

Inhibitorii sînt de o deosebită importanță practică deoarece ei permit stabilizarea multor produși (de ex. antioxidanții din industria cauciucului).

Polimerizarea radicalică poate fi inhibată de o serie de substanțe; adesea prezența impurităților cauzează o perioadă de inducție mai lungă sau mai scurtă (în care polimerizarea este oprită) pînă cînd impuritățile s-au consumat în întregime prin reacția cu radicalii liberi.

Inhibiția prin produșii de reacție este proprie secvențelor închise, atît în soluție cît și în faza gaz. Astfel a devenit clasic exemplul de inhibiție prin HBr asupra sintezei HBr a cărei cinetică și mecanism au fost amplu tratate în Secțiunea I.

Uneori se poate întîmpla ca desfășurarea unei reacții chimice să provoace (să inducă) declanșarea unei alte reacții din sistem care nu s-ar fi putut altfel produce. Un exemplu devenit clasic îl oferă acidul iodhidric care nu poate fi oxidat direct de acidul cromic. Dacă însă în sistem se găsește prezent oxidul feros, FeO, care după cum se știe este oxidat de acidul cromic conform reacției :

$$6FeO + 2H_2CrO_4 \rightarrow 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 2H_2O \qquad (XXIII, 3-15)$$

în mod spontan decurge în paralel și oxidarea de HI prin inducție chimică. Astfel de reacții în care una induce desfășurarea celeilalte se numesc reacții conjugate. Inducția chimică poate avea loc numai în cazul reac-

ţiilor complexe, întrucît constanta de viteză a unei reacţii elementare nu depinde de desfăşurarea simultană a altor procese chimice în acelaşi sistem.

Inducţia în exemplul considerat trebuie privită ca rezultat al reacţiei dintre FeO şi H_2CrO_4 cînd se formează un intermediar activ de Fe(V) capabil să oxideze şi oxidul FeO la Fe_2O_3 şi acidul HI la I_2:

$$FeO + H_2CrO_4 \rightarrow \frac{1}{2} Cr_2O_3 + Fe(V) \qquad (XXIII, 3-16)$$

$$2FeO + Fe(V) \rightarrow \frac{3}{2} Fe_2O_3 \qquad (XXIII, 3-17)$$

$$Fe(V) + 2HI \rightarrow \frac{1}{2} Fe_2O_3 + I_2 \qquad (XXIII, 3-18)$$

Chilov[1]) consideră că inducţia chimică poate fi atribuită faptului că reacţiile conjugate au loc cu formare de specii intermediare active. Într-adevăr şi următorul exemplu este convingător în acest sens. Benzenul nu reacţionează cu H_2O_2 în soluţie apoasă. Este suficient să se adauge ioni Fe^{++} pentru ca benzenul să fie oxidat la fenol şi difenil, în paralel cu reacţia de oxidare a ionilor de Fe^{++} la Fe^{+++}. Aceasta datorită faptului că în reacţia:

$$Fe^{++} + H_2O_2 \rightarrow FeOH^{++} + \dot{O}H \qquad (XXIII, 3-19)$$

apare radicalul $\dot{O}H$ foarte reactiv care poate reacţiona cu un ion Fe^{++}:

$$Fe^{++} + \dot{O}H \rightarrow FeOH^{++} \qquad (XXIII, 3-20)$$

ca şi cu molecula de benzen care generează radicali fenil:

$$C_6H_6 + \dot{O}H \rightarrow \dot{C}_6H_5 + H_2O \qquad (XXIII, 3-21)$$

Aceştia fie se recombină între ei cu formare de difenil:

$$2\dot{C}_6H_5 \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5 \qquad (XXIII, 3-22)$$

fie reacţionează cu radicalul $\dot{O}H$, oxidîndu-se la fenol:

$$\dot{C}_6H_5 + \dot{O}H \rightarrow C_6H_5OH \qquad (XXIII, 3-23)$$

---

[1]) Chilov, în N. Emanuel, D. Knorre, „Cinetique chimique", traducere din limba rusă, Moscova, 1975, p. 278.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În această reacție, ionul Fe^{++} este inductorul; substanța care reacționează cu inductorul se numește actor (deci H_2O_2) iar cea a cărei transformare nu este posibilă decît grație inducției chimice se numește acceptor, în cazul de față C_6H_6. Tot astfel în primul exemplu considerat, acidul cromic este actorul, FeO inductorul, iar HI acceptorul.

Schema generalizată cea mai simplă a reacțiilor conjugate este:

$$A + I \xrightarrow{k_0} R \qquad \text{(XXIII, 3—24)}$$

$$R + mI \xrightarrow{k_1} (m+1)B \qquad \text{(XXIII, 3—25)}$$

$$R + C \xrightarrow{k_2} D + B \qquad \text{(XXIII, 3—26)}$$

în care desigur A este actorul, I inductorul, C acceptorul, B produsul de transformare al inductorului, D cel de transformare al acceptorului, iar R un produs intermediar comun; m reprezintă numărul de molecule de inductor consumate suplimentar de specia intermediară. Pentru reacția cu acidul cromic și FeO, $m = 2$, iar pentru cea de oxidare a benzenului cu H_2O_2, $m = 1$. După cum se observă, I nu se mai regenerează, deci nu trebuie confundat cu un catalizator.

În secvența de mai sus se observă două căi de reacții:

— calea inductoare, reprezentată de procesele în absența acceptorului adică (XXIII, 3—24) și (XXIII, 3—25), care conduce la reacția totală:

$$A + (m+1)I \rightarrow (m+1)B \qquad \text{(XXIII, 3—27)}$$

— calea indusă, reprezentată de procesele care duc la transformarea acceptorului (XXIII, 3—24) și (XXIII, 3—26) a căror reacție totală este:

$$A + I + C \rightarrow D + B \qquad \text{(XXIII, 3—28)}$$

În ambele cazuri viteza totală de reacție este condiționată de procesul de formare al intermediarului R:

$$v_1 + v_2 = k_0[A][I] = -v_A, \qquad \text{(XXIII, 3—29)}$$

care este egală cu viteza de dispariție a actorului A. Raportul vitezelor celor două căi de reacție este

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1[R][I]^n}{k_2[R][C]} = \frac{k_1[I]^n}{k_2[C]}, \qquad \text{(XXIII, 3—30)}$$

în care n este ordinul parțial al reacției (XXIII, 3—25) în raport cu inductorul.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din cele două ecuaţii cu două necunoscute (XXIII,3 —29) şi (XXIII, 3—30) rezultă :

$$v_1 = \frac{k_0 k_1 [A][I]^{n+1}}{k_1 [I]^n + k_2 [C]} . \qquad \text{(XXIII, 3—31)}$$

şi

$$v_2 = \frac{k_0 k_2 [A][I][C]}{k_1 [I]^n + k_2 [C]} . \qquad \text{(XXIII, 3—32)}$$

Viteza v_2 este viteza de dispariţie a acceptorului, v_C, sau viteza de formare a produsului D, v_D.

Viteza v_1 poate fi exprimată funcţie de viteza de dispariţie a actorului, v_A, din (XXIII, 3—29)

$$v_1 = -v_A - v_2 = v_C - v_A . \qquad \text{(XXIII, 3—33)}$$

Viteza de reacţie în raport cu inductorul, v_I, este conform ecuaţiilor (XXIII, 3—27) şi (XXIII, 3—28) :

$$-v_I = (m+1)v_1 + v_2 , \qquad \text{(XXIII, 3—34)}$$

care mai poate fi transcrisă prin vitezele de reacţie raportate la actor şi acceptor, dacă se ţine seama de ecuaţiile (XXIII, 3—25) şi (XXIII, 3—33)

$$v_I = (m+1)\ v_A - m v_C . \qquad \text{(XXIII, 3—35)}$$

Relaţia de legătură între concentraţiile celor trei parteneri este relaţie de bilanţ :

$$[I]_0 - [I] = (m+1)([A]_0 - [A]) - m([C]_0 - [C]) . \qquad \text{(XXIII, 3—36)}$$

După ce se stabileşte pe cale experimentală dependenţa vitezelor de reacţie (raportate la doi din cei trei parteneri) de concentraţiile acestora, se pot găsi v_1 şi v_2 ca funcţii de aceste concentraţii şi determina cu ajutorul relaţiilor (XXIII, 3—31) şi (XXIII, 3—32) ordinul de reacţie pentru procesul (XXIII, 3—25) în raport cu inductorul, ca şi constantele de viteză k_0 şi k_1/k_2.

Eficacitatea inducţiei chimice se măsoară prin mărimea denumită factorul de inducţie Φ, definită ca raportul :

$$\Phi = \frac{v_C}{v_I} . \qquad \text{(XXIII, 3—37)}$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În consecință pentru schema considerată, factorul de inducție este:

$$\Phi = \frac{v_2}{(m+1)v_1 + v_2} = \frac{k_2[C]}{(m+1)k_1[I]^a + k_2[C]} \qquad \text{(XXIII, 3—38)}$$

El crește de la valoarea zero la unitate pe măsură ce crește concentrația acceptorului. Cînd reacția este angajată în întregime pe calea indusă, factorul de inducție atinge valoarea sa limită $\Phi\infty$ care este egală cu raportul coeficienților stoechiometrici ai acceptorului și inductorului din ecuația (XXIII, 3—28). Astfel, pentru reacția de oxidare a acidului iodhidric cu acid cromic indusă de FeO, cale indusă este reprezentată de reacția:

$$H_2CrO_2 + FeO + 2HI \rightarrow \frac{1}{2}\,Cr_2O_3 + \frac{1}{2}\,Fe_2O_3 + I_2 \qquad \text{(XXIII, 3—39)}$$

iar factorul de inducție va varia de la 0 la 2. Pentru reacția de oxidare a benzenului cu H_2O_2, indusă de Fe^{++}, cale indusă este:

$$2H_2O_2 + 2Fe^{+} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5OH + H_2O + 2FeOH^{++} \qquad \text{(XXIII, 3—40)}$$

și factorul de inducție variază între 0 și 1/2.

Reacțiile conjugate care intervin în celula vie prezintă factori de inducție practic egali cu unitatea. Aceasta datorită faptului că reacțiile de acest tip sînt promovate de catalizatorii foarte specifici — enzimele — ce catalizează etapele (XXIII, 3—24) și (XXIII, 3—26); ele nu acționează în nici un fel asupra etapei (XXIII, 3—25) care în condițiile menajate din celula vie se produce cu o viteză mult inferioară celor din etapele catalizate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXIV

CATALIZA ACIDO-BAZICĂ

Aşa cum s-a specificat în § XXII—4, cataliza omogenă acido-bazică se fundamentează pe procesele cu transfer de proton, în sensul că cel puţin o etapă trebuie să constea în transferul de proton între catalizator şi substrat. Substratul astfel protonat sau deprotonat poate, în continuare, să se descompună sau să reacţioneze cu altă specie din soluţie.

Într-o reacţie catalizată de acid, substratul este Y din ecuaţia (XXII, 4—1) iar HX, catalizatorul, în timp ce pentru cataliza bazică, HY este substratul şi X catalizatorul. În acest mod pot funcţiona ca acid : H_3O^+, H_2O, CH_3COOH, NH_4^+, $Fe(OH)_6^{+++}$, $H_2PO_4^{--}$, iar ca bază : H_2O, OH^-, CH_3COO^-, NH_3, $P(OH)(H_2O)_5^{++}$, HPO_4^{---}.

Reacţiile de acest gen sînt dintre cele mai variate : hidroliză, descompuneri, rearanjamente moleculare etc.

Mai puţin studiate sînt reacţiile catalizate în solvenţi neapoşi, dintre care totuşi reacţiile ce decurg în alcooli, solvenţi asemănători cu apa, au fost mai mult cercetate[1,2]). Datorită constantei lor dielectrice mici care favorizează formarea de asocieri moleculare, mecanismul de reacţie în aceşti solvenţi se complică mai mult.

Alţi solvenţi ca hidrocarburile, incapabili să piardă sau să cîştige proton ar oferi un avantaj deosebit pentru studiul acestui tip de reacţii catalizate, deşi numai cîteva specii moleculare şi ionice pot acţiona drept catalizatori, într-un astfel de mediu ; şi în acest caz constanta dielectrică mică a solventului aduce complicaţii. O clasă interesantă de reacţii din această categorie o constituie reacţiile de alchilare şi de izomerizare în prezenţă de catalizatori Friedel-Crafts. O serie de catalizatori folosiţi la iniţierea polimerizării ionice se comportă drept catalizatori acido-bazici (§XXII.3).

Reacţiile acido-bazice au fost studiate de multă vreme [3]) dar elucidarea mecanismelor lor de reacţie a putut fi rezolvată pe parcurs odată cu dezvoltarea metodelor de investigaţie, proprii reacţiilor rapide. Se observase că unele reacţii sînt catalizate de ionii de hidrogen, altele de ionii oxidril în care caz avem de-a face cu aşa-numita cataliza acidă specifică, respectiv cu cataliza bazică specifică. Cum în apă, bunăoară , avem de-a face cu ionul H_3O^+ *cataliza* este denumită *specifică prin ion de hidroniu.* În alţi solvenţi care ionizează pentru a da un proton, are loc o *cataliză specifică prin ion de lioniu.*

Unele reacţii pot fi catalizate deopotrivă de ionii de hidrogen şi de oxidril ca de ex. : hidroliza esterilor carboxilici, a amidelor, a γ-lactonelor etc.

---

[1]) R. P. Bell, „Acid-Base Catalysis", Oxford, 1941.
[2]) R. P. Bell, *Adv. Catalysis*, 4, 151 (1952).
[3]) W. J. Ostwald, *J.prakt.Chem.*, 30, 39 (1884).

Alte reacții s-au dovedit a fi catalizate de moleculele nedisociate ale unor substanțe capabile să producă protoni; ele au fost denumite reacții de cataliză generală acidă. Astfel, specii ca CH_3COOH se comportă ca ionul de hidroniu din cataliza specifică acidă, procurînd protonul reactantului pentru a forma un ion intermediar. De asemenea, există și reacții de cataliză generală bazică în care, spre exemplu, o specie ca CH_3COO^- acceptă un proton de la molecula reactantă.

1. CORELĂRI ÎNTRE CONSTANTA DE VITEZĂ ȘI ACIDITATE

1.1. CATALIZA ACIDO-BAZICĂ SPECIFICĂ ȘI GENERALĂ

Constanta de viteză pentru o reacție care prezintă alături de cataliza specifică și cataliza generală acido-bazică printr-un acid HX și baza sa conjugată X^- în soluție apoasă, este redată de expresia generală:

$$k_c = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_i[HX_i] + k_j[X_j^-], \quad \text{(XXIV, 1—1)}$$

în care k_0 este constanta reacției necatalizate ce include în ea și concentrația solventului: $k_0 = k_{H_2O}[H_2O]$, aceasta acționînd ca un acid sau bază slabă, iar indicii i și j se referă la orice specii acide și bazice prezente în soluție, în afară de H_3O^+ și OH^-.

Ecuația constantei de viteză a unei reacții de cataliză specifică acidă și bazică este de fapt ec. (XXIV, 1—1) în care figurează numai H_3O^+ și OH^- drept catalizatori:

$$k_c = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-]. \quad \text{(XXIV, 1—2)}$$

Concentrațiile ionului de hidroniu și de oxidril sînt corelate prin produsul ionic al apei (a cărei valoare la 25°C este 10^{-14}):

$$K_{H_2O} = [H_3O^+]\,[OH^-].$$

Exprimînd concentrația de OH^-, respectiv de H_3O^+ funcție de K_{H_2O} în ec. (XXIV, 1—2) se obține:

$$k_c = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + \frac{k_{OH^-}\,K_{H_2O}}{[H_3O^+]}, \quad \text{(XXIV, 1—2')}$$

respectiv

$$k_c = k_0 + \frac{k_{H_3O^+}\,K_{H_2O}}{[OH^-]} + k_{OH^-}[OH^-]$$

Dacă cele două constante $k_{H_3O^+}$ și k_{OH^-} nu diferă între ele printr-un factor mai mare ca 10^9 există un domeniu (către valorile mici de pH) de concentrație variabilă în H_3O^+ cînd ultimul termen din ec. (XXIV, 1—2') poate fi neglijat; de asemenea la valori mari de pH există un alt domeniu cînd al doilea termen din ec. (XXIV, 1—2') poate fi neglijat.

În primul domeniu de pH amintit, constanta de viteză variază liniar numai cu $[H_3O^+]$, iar în al doilea domeniu de pH, numai cu $[OH^-]$, astfel că cele două constante de viteză catalitice $k_{H_3O^+}$ și k_{OH^-} pot fi separat determinate. Între aceste două domenii constanta de viteză trece printr-un minim. Diferențiind ec. (XXIV, 1—2'), rezultă :

$$[H_3O^+]_{min} = \left(\frac{k_{OH^-} K_{H_2O}}{k_{H_3O^+}}\right)^{1/2}, \qquad \text{(XXIV, 1—3)}$$

iar

$$(k_c)_{min} = k_0 + 2(k_{H_3O^+} k_{OH^-} K_{H_2O})^{1/2} \qquad \text{(XXIV, 1—4)}$$

În figura XXIV—1, curba *a* redă comportarea mai sus discutată. În condițiile de minim, raportul $k_{OH^-}/k_{H_3O^+}$ se poate obține ușor. Acest minim este plasat în domeniul neutru cînd $k_{H_3O^+} = k_{OH^-}$, în domeniul acid cînd $k_{OH^-} < k_{H_3O^+}$ și în cel alcalin cînd $k_{OH^-} > k_{H_3O^+}$.

Dacă $k_0 > 2(k_{H_3O^+} k_{OH^-} K_{H_2O})^{1/2}$ minimul trece printr-o porțiune orizontală, un palier ca în curba *b*, unde constanta de viteză este independentă de concentrația ionilor de hidrogen, și se determină practic numai k_0, constanta de viteză a reacției spontane necatalizate.

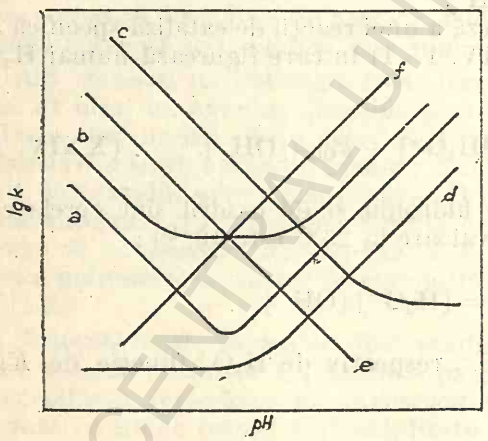


Fig. XXIV—1. — Corelarea constantei de viteză cu aciditatea pentru : *a*) hidroliza esterilor, acizilor carboxilici și amidelor, halogenarea cetonelor ; *b*) mutarotația glucozei ; *c*) hidroliza esterilor acizilor ortocarboxilici ; *d*) hidroliza β lactonelor, halogenarea nitroparafinelor ; e) hidroliza eterilor, acetalilor și esterilor diazoacetici ; *f*) depolimerizarea alcoolului diacetonic.

Jumătatea porțiunii orizontale corespunde unui punct a cărui concentrație în ioni de hidrogen ascultă de ec. (XXIV, 1—3).

Cînd $k_{H_3O^+}$ sau k_{OH^-} din ec. (XXIV, 1—2') sînt foarte mici tinzînd către zero, termenii care-i conțin pot fi neglijați din ecuație obținîndu-se curbele *e* și *f* din figura XXIV—1 atunci cînd k_0 este și el foarte mic ; dacă k_0 nu are o valoare neglijabilă curbele *c* și *d* descriu această situație.

Reacțiile prezentate, de cataliză acidă specifică prin proton, sau generală printr-un acid, mai pot fi clasificate sub denumirea de *protolitice* (cînd intervine solventul și acidul său conjugat, ex. H_3O^+ pentru H_2O) și *prototropice* (cînd intervine acidul dizolvat și acidul conjugat acestuia).

Pentru a se putea decide între o cataliză specifică sau generală acido-bazică trebuie ca reacția să fie studiată în soluții tampon de acizi (baze) slabe și anume : se alege domeniul de pH în care reacția este catalizată numai de acid sau numai de bază cînd se obțin curbele corespunzătoare din figura XXIV—1 cu o pantă de 45°. Dacă pentru o anumită valoare constantă de pH (la tărie ionică și raport de tampon constant) viteza de reacție variază necorelată cu concentrația tamponului este vorba de cataliză specifică, acidă sau bazică. Dacă viteza reacției crește cu creșterea concentrației tamponului atunci avem de-a face cu cataliză generală acidă sau bazică.

Astfel, la hidroliza dietilacetaldehidei[1]) :

$$CH_3CH(OC_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + 2C_2H_5OH \qquad \text{(XXIV, 1—5)}$$

lucrîndu-se într-un tampon de acid formic-formiat de sodiu și la tărie ionică constantă (prin adaos de NaCl) s-au obținut rezultatele din tabloul XXIV—1.

TABLOUL XXIV—1

Hidroliza dietil acetaldehidei la 20° în soluție tampon $[HCOOH]/[HCOO^-] = 2,96$

[HCOOH)]	$[HCOO^-]$	[NaCl]	J	$k \cdot 10^4$, s^{-1}
0,0222	0,0075	0,0925	0,100	3,03
0,0987	0,0333	0,0667	0,100	2,95
0,1776	0,0600	0,0400	0,100	2,93
0,2960	0,1000	—	0,100	2,96
0,2220	0,0750	—	0,075	2,73
0,1480	0,0500	—	0,050	2,52
0,0592	0 0200	—	0,020	2,23
0,0296	0,0100	—	0,011	2,08

Pentru raportul $[HCOOH]/[HCOO^-] = 2,96$ realizat din concentrații variabile în acid și baza sa conjugată, și menținînd tăria ionică J constantă la valoare 0,100, s-au realizat condițiile în care concentrația ionilor de hidrogen a fost în toate cazurile aceeași. Din primele patru rînduri ale tabloului XXIV—1 se observă că în limita erorilor experimentale, nici constanta de viteză nu variază. Aceasta înseamnă că reacția este catalizată specific prin ionii de H_3O^+ și nu prin HCOOH. În aceste condiții :

$$k_c = k_{H_3O^+}[H_3O^+]. \qquad \text{(XXIV, 1—6)}$$

Cunoscînd pe $[H_3O^+]$ din soluția tampon folosită, rezultă imediat valoarea constantei de cataliză specifică prin ioni de hidroniu $k_{H_3O^+}$. Ea trebuie că coincidă cu cea din măsurătorile efectuate la tărie ionică constantă în soluții diluate de acizi tari.

[1]) J. N. Brönsted, W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday.Soc.*, 25, 59 (1929).

La următoarele patru rînduri din tablou, după cum se vede, tăria ionică este din ce în ce mai mică ceea ce aduce şi o micşorare a constantei de viteză. Acest rezultat pune în evidenţă influenţa tăriei ionice asupra gradului de disociere a acidului catalizator (efectul secundar de sare).

În contrast cu această reacţie, hidroliza esterului etilic al acidului *o*-acetic :

$$CH_3C(OC_2H_5)_3 + H_2O \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + 2C_2H_5OH \qquad (XXIV, 1-7)$$

prezintă o comportare tipică pentru o cataliză generală de acid. Ea a fost studiată de aceiaşi autori, într-un tampon de *m*-nitrofenol — nitrofenolat de Na la tărie ionică menţinută constantă prin adaos de NaCl. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabloul XXIV—2.

TABLOUL XXIV—2

Hidroliza esterului etilic al acidului o-acetic, în soluţie tampon la 20°C

$[NO_2C_6H_4OH]$	$[NO_2G_6H_4O^-]$	$[H_3O^+] \cdot 10^9$	$k \cdot 10^4$, s^{-1}
0,00242	0,00242	4,8	1,21
0,00566	0,00566	4,8	1,20
0,01600	0,01600	4,8	1,35
0,02021	0,02020	4,8	1,44
0,00384	0,00284	6,5	1,54
0,01025	0,00756	6,5	1,61
0,01830	0,01350	6,5	1,77
0,00310	0,00145	10,2	2,37
0,01030	0,00483	10,2	2,47
0,03090	0,01450	10,2	2,84

Se vede că deşi raportul din tampon şi deci concentraţia ionului de hidrogen este menţinută constantă, valoarea constantei de viteză creşte cu concentraţia nitrofenolului. Aceasta arată că este vorba de o cataliză generală acidă prin *m*-nitrofenolul nedisociat. În acest caz expresia constantei de viteză va fi :

$$k_e = k_{H_2O} + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{HX}[HX] \qquad (XXIV, 1-8)$$

Dacă se reprezintă grafic variaţia constantei k_e cu concentraţia nitrofenolului la pH constant, rezultă dreptele paralele din figura XXIV—2. Din pantă se obţine valoarea constantei de cataliză generală prin nitrofenolul nedisociat, k_{HX} în timp ce din ordonata la origine rezultă : $k_{H_2O} + k_{H_3O^+}[H_3O^+]$.

Dacă se reprezintă grafic, variaţia acestei sume cu $[H_3O^+]$ se obţine din nou o dreaptă, ceea ce arată că are loc şi o cataliză specifică prin ioni de hidroniu care contribuie la constanta de viteză catalitică de ordinul I.

De data aceasta panta dreptei este chiar constanta de cataliză specifică $k_{H_3O^+}$ iar ordonata la origine k_{H_2O}. Mai uşor, $k_{H_3O^+}$ şi k_{H_2O} se pot obţine cînd se studiază viteza reacţiei în soluţii diluate ale acizilor tari, la tărie ionică constantă.

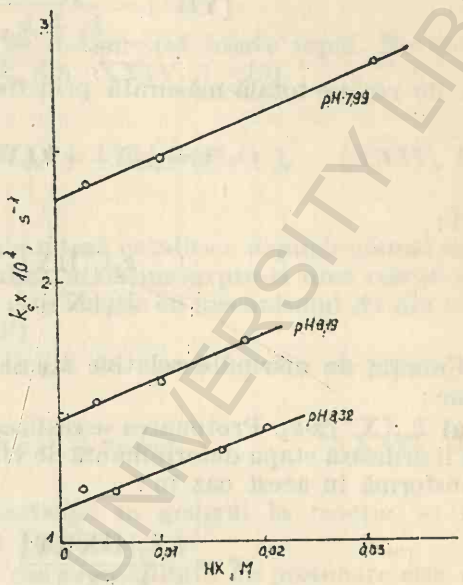


Fig. XXIV—2. Hidroliza esterului etilic al acidului ortoacetic în tampoane de *m*-nitrofenol/nitrofenolat.

1.2. MECANISME DE CATALIZĂ ACIDO-BAZICĂ

În reacţia catalizată de acizi şi baze substratul acceptă sau expulzează un proton trecînd într-o formă mai reactivă. Cum catalizatorul nu se consumă, trebuie ca protonul transferat să fie recedat în cursul reacţiei printr-o bază. Urmează deci că pentru acţiunea catalitică sînt necesare în acelaşi timp şi baza şi acidul, condiţie care este totdeauna îndeplinită deoarece în orice mediu de reacţie în care se găseşte un acid, în orice caz este prezentă şi baza sa conjugată, iar solventul dacă este protic are de asemenea proprietăţi acide şi bazice.

Schema generală după care decurge o reacţie de cataliză acidă constă dintr-un preechilibru de protonare al substratului Y, urmat de procesul monomolecular în care substratul protonat HY se consumă, după cum urmează[1]) :

$$HX + Y \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X^- + YH^+ \qquad \text{(XXIV, 1—9)}$$

$$YH^+ \xrightarrow{k_2} \text{Produşi} \qquad \text{(XXIV, 1—10)}$$

[1]) K. Schwetlick, „Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen", Berlin, 1971, p. 220.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul în care echilibrul stabilit îndeplinește condiția $k_{-1} \gg k_1$, adică substratul Y este slab bazic, concentrația lui YH^+ va fi totdeauna mică și aplicînd aproximația staționarității pentru YH^+, rezultă :

$$[YH^+] = \frac{k_1[HX]\,[Y]}{k_2 + k_{-1}[X^-]}. \qquad \text{(XXIV, 1—11)}$$

Viteza de reacție totală măsurată prin formarea produșilor este :

$$v = k[Y] = k_2[YH^+]. \qquad \text{(XXIV, 1—12)}$$

și deci :

$$v = \frac{k_2 k_1[HX][Y]}{k_{-1}[X^-] + k_2}. \qquad \text{(XXIV, 1—13)}$$

Funcție de mărimile relative k_{-1} și k_2, se deosebesc două cazuri extreme :

a) $k_{-1}[X^-] \gg k_2$. Protonarea se realizează printr-un preechilibru rapid, căruia îi urmează etapa determinantă de viteză k_2. Ecuația (XXIV, 1—13) se transformă în acest caz în :

$$v = \frac{k_2 k_1[HX][Y]}{k_{-1}[X^-]} = k_c[Y]. \qquad \text{(XXIV, 1—14)}$$

Expresia constantei de viteză a reacției catalizate este deci :

$$k_c = \frac{k_1 k_2[HX]}{k_{-1}[X^-]} = K_1 k_2 \frac{[HX]}{[X^-]}, \qquad \text{(XXIV, 1—15)}$$

în care, K_1 este constanța de echilibru a primului proces adică :

$$K_1 = \frac{[YH^+][X^-]}{[Y][XH]}. \qquad \text{(XXIV, 1—16)}$$

În soluțiile apoase HX și YH^+ se găsesc într-un echilibru acido-bazic și cu apa, după cum urmează :

$$HX + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + X^-$$
$$YH^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Y$$

Constantele respective de echilibru sînt :

$$K_{XH} = \frac{[H_3O^+][X^-]}{[HX]} \text{ și } K_{YH^+} = \frac{[H_3O^+]\,[Y]}{[YH^+]}. \qquad \text{(XXIV, 1—16')}$$

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se vede imediat din ec. (XXIV, 1—16) că:

$$K_1 = \frac{K_{XH}}{K_{YH^+}}, \qquad \text{(XXIV, 1—17)}$$

ceea ce arată că echilibrul K_1 se instaurează foarte rapid. Revenind la expresia constantei de viteză k_c din (XXIV, 1—15),

$$k_c = \frac{K_{XH}}{K_{YH^+}} k_2 \frac{[HX]}{[X^-]} = \frac{k_2}{K_{YH^+}} [H_3O^+] = k_{H_3O^+}[H_3O^+], \qquad \text{(XXIV, 1—18)}$$

se vede că valoarea constantei de viteză catalitice depinde numai de concentrația ionilor de hidroniu, adică se obține expresia unei reacții catalizate specific. Cazul a) prezentat este identic cu mecanismul $A1$ din nomenclatorul mai vechi al lui Ingold[1]).

Cînd însă procesul determinant de viteză k_2 este un proces bimolecular:

$$YH^+ + R \xrightarrow{k_2} \text{Produși} \qquad \text{(XXIV, 1—19)}$$

ceea ce arată că bazele nu participă în general la reacție, ar corespunde mecanismului $A2$, al lui Ingold.

b) $k_{-1}[X^-] \ll k_2$. În acest caz preechilibrul de protonare este determinant de viteză și viteza reacției catalizate va fi:

$$v = k_1[HX][Y] \qquad \text{(XXIV, 1—20)}$$

iar constanta de viteză k_c devine:

$$k_c = k_1[HX] \qquad \text{(XXIV, 1—21)}$$

Fiecare din acizii HX din mediul de reacție adică H_3O^+, HX, H_2O, transferă substratului proton cu o anumită viteză astfel că valoarea constantei de viteză globală este suma tuturor acestor procese:

$$k_c = \sum_i k_{HX_i}[HX_i] \qquad \text{(XXIV, 1—22)}$$

Cazul b) poate explica cinetica *reacțiilor de cataliză generală acidă* pe care le exemplificăm prin hidroliza eterului vinilic [2,3]), hidratarea stirolenu-

---

[1]) J. N. E. Day, C. K. Ingold, *Discuss.Faraday.Soc.*, **37**,686 (1941).

[2]) F. Salomaa, A. Kankaanpera, M. Lajunen, *Acta.Chem.Scand.*, **20**, 1790 (1966).

[3]) A. T. Kresge, Y. Chiang, *J.Chem.Soc.(London)*, B 53 (1967).

lui[1]) şi acetilenelor[2-4]), decarboxilări[5]) şi reacţii de substituţie electrofilă la aromatice[6,7]).

c) Un caz special derivă din mecanismul a) cînd reactantul R din etapa detrminantă bimoleculară (XXIV, 1—19) formează o bază B($\equiv X^-$) care extrage protonul de la substratul protonat. Atunci atît acidul cît şi baza intervin înaintea etapei determinante de viteză. Ca atare, în etapa a II-a de reacţie trebuie să fie smuls un alt proton decît cel ce s-a transferat în preechilibrul (XXIV, 1—9), astfel că nu se mai formează produsul final ci un izomer. Dacă se notează cu YH produsul de reacţie (pentru a-l deosebi de substratul HY), schema de reacţie în acest caz se poate scrie :

$$HY + HX \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HYH^+ + X^- \quad \text{(rapid)} \qquad \text{(XXIV, 1—23)}$$

$$B + HYH^+ \xrightarrow{k_2} BH^+ + YH \quad \text{(lent)} \qquad \text{(XXIV, 1—24)}$$

Cînd BH^+ întocmai ca YH^+ mai este implicat într-un echilibru acido-bazic cu apa :

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B \qquad \text{(XXIV, 1—25)}$$

atunci,

$$K_{BH^+} = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]} . \qquad \text{(XXIV, 1—26)}$$

Dacă este îndeplinită condiţia $k_1 \ll k_{-1} \gg k_2$ şi se ia în consideraţie constanta de echilibru a disocierii de acid (XXIV, 1—26) ca şi (XXIV, 1—16') constanta de viteză a reacţiei ce decurge după schema de mai sus este :

$$k_c = \frac{k_2}{K_{YHH^+}} [H_3O^+][B] \qquad \text{(XXIV, 1—27)}$$

sau încă

$$k_c = \frac{k_2 K_{BH^+}}{K_{HYH^+}} [BH^+], \qquad \text{(XXIV, 1—28)}$$

în care apare concentraţia uni acid, BH^+ ($\equiv HX$). Constanta de viteză şi de data aceasta ca şi în ecuaţia (XXIV, 1—22) apare ca însumarea

---

[1]) W. M. Schubert, B. Lamm, J. R. Koefe, *J.Am. Chem., Soc.*, **86**, 4727 (1964).

[2]) W. Drenth, H. Hogeveen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **79**, 1002 (1960).

[3]) E. J. Stamhuis, W. Drenth, ibid., **80**, 797 (1961) ; **82**, 385, 394 (1963).

[4]) D. S. Noyce, M. A. Matesich, M. D. Schiaveli, R. D. Peterson, *J.Am.Chem.Soc.*, **87**, 2295 (1965).

[5]) A. V. Willi, J. F. Stocker, *Helv.chim. Acta*, **43**, 644 (1960).

[6]) A. T. Kresge, Y. Chiang, *J.Am.Chem.Soc.*, **23**, 2877 (1961).

[7]) J. Schulze, F. Long, *J.Am.Chem.Soc.*, **327**, 3300 (1964).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fiecărui participant acid prezent în mediul de reacție (de ex : H_3O^+, HX, H_2O) astfel că ceea ce se observă este o *cataliză generală acidă.*

Mecanismul c) constă dintr-o cuplare de cataliză specifică acidă și cataliză generală bazică așa cum exprimă ec. (XXIV, 1—27). Această relație datorită echilibrului (XXIV, 1—9) este din punct de vedere cinetic identică cu ecuația (XXIV, 1—28). Cazul c) poate fi exemplificat prin reacția de enolizare a cetonelor[1,2]) și mutarotația glucozei[3]) în soluții apoase.

Cele două mecanisme b) și c) de cataliză generală acidă nu se pot deosebi între ele în baza legilor cinetice de timp. Diagnosticarea unuia sau altuia dintre mecanisme se poate face numai cu ajutorul unor metode sensibile de cercetare ca bunăoară efectul izotopic de deuteriu.

În mod analog se pune problema pentru reacțiile de cataliză specifică și generală bazică, în concordanță cu schema de reacție :

$$\begin{gathered} YH + B \rightleftarrows Y^- + HB^+ \\ Y^-(+ HX) \rightarrow \text{Produși} \end{gathered} \qquad \text{(XXIV, 1—29)}$$

Toate considerațiile privitoare la mecanismele a), b) și c) sînt valabile pentru reacțiile ce decurg în soluții apoase sau solvenți polari protici. În mediile aprotice guvernează alte relații deoarece astfel de solvenți sînt acizi și baze mult prea slabe. În acest caz acizii și bazele conjugate ale solventului (corespunzători ionilor H_3O^+ și OH^- din soluțiile apoase) nu mai există încît doar acizii și bazele adăugate sînt active catalitic ; de aceea în astfel de solvenți se poate studia numai cataliza generală neinsoțită de cea specifică.

d) În solvenții aprotici de polarități scăzute nu se mai găsesc ioni liberi ca în schemele de reacție (XXIV, 1—9) și (XXIV, 1—10) ci sub formă de perechi de ioni asociați ($YH^+ X^-$). Pe de altă parte, în medii aprotice este favorizată formarea de complecși prin punți de hidrogen între substrat și catalizatorul acid Y ··· HX, deoarece solventul însuși, ca urmare a slabei sale aciditați nu mai poate concura cu succes, cu HX pentru Y. Din considerațiile de mai sus rezultă că perechile de ioni și complecșii cu punți de hidrogen pot forma etape intermediare în reacțiile de cataliză acido-bazică în solvenții aprotici cu polaritate mică, în concordanță cu schema :

$$Y + HX \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Y \cdot HX\,(YH^+A^-) \rightarrow \text{Produși} \qquad \text{(XXIV, 1—30)}$$

---

[1]) H. M. Dawson, J. S. Carter, *J.Chem.Soc. (London)*, 2282 (1926).

[2]) L. Zucker, L. P. Hammett, *J.Am.Chem.Soc.*, **61**, 2785 (1939).

[3]) T. M. Lowry, G. F. Smith, *J.Chem.Soc.(London)*, 2539 (1927).

Viteza unei astfel de reacții este dată de :

$$v = k_c[Y] = k_{HX}[HX][Y] \qquad (XXIV, 1—31)$$

deci ca pentru o reacție de *cataliză acidă generală.*

Cînd formarea perechilor de ioni respectiv de complecși cu punți de hidrogen este etapa determinantă de viteză, $k_{HX} = k_1$. Dacă treapta determinantă de viteză este descompunerea acestor produși intermediari, atunci $k_{HX} = K_1 k_2$ în care K_1 este constanta de echilibru a primei reacții din schema (XXIV, 1—30).

e) Dacă acidul și baza sînt active în etapa determinantă de viteză sau înaintea ei (analog cu cazul c)), schema de reacție corespunzătoare este :

$$HY + HX \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HY \cdot HX \; (HYH^+X^-) \text{ (rapid)} \qquad (XXIV, 1—32)$$

$$B + HY \cdot HX\,(HY^+X^-) \xrightarrow{k_2} BH^+X^- + HY \quad \text{(lent)} \qquad (XXIV, 1—33)$$

Viteza de reacție urmează o lege cinetică de ordinul III :

$$v = k_c[HY] = K_1 k_2 \; [HX][B][HY] \qquad (XXIV, 1—34)$$

care în prezența a mai multor acizi și baze, conduce la constanta de viteză catalitică de forma :

$$k_c = \sum_i \sum_j k_{ij}[HX_i]\,[B_i] \qquad (XXIV, 1—35)$$

Reacția decurge deci în același timp printr-o *cataliză generală acidă și bazică.*

Aceeași ecuație cinetică de ordinul III se mai obține dacă intervine în reacție mai întîi baza și apoi acidul, adică :

$$B + HY \rightleftharpoons B \cdot HY\,(BH^+Y^-) \quad \text{(rapid)} \qquad (XXIV, 1—36)$$

$$B \cdot HY(BH^+Y^-) + HX \rightarrow BH^+X^- + YH \quad \text{(lent)} \qquad (XXIV, 1—37)$$

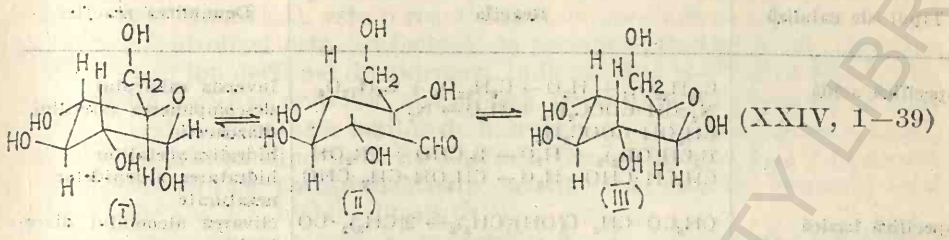
precum și dacă acidul și baza ar reacționa sincron cu substratul printr-o etapă trimoleculară :

$$B + HY + HX \rightleftharpoons B \cdots HY \cdots HX \rightarrow BH^+X^- + YH \qquad (XXIV, 1—38)$$

Bineînțeles, aceste trei posibilități nu pot fi deosebite numai pe baza legilor de timp.

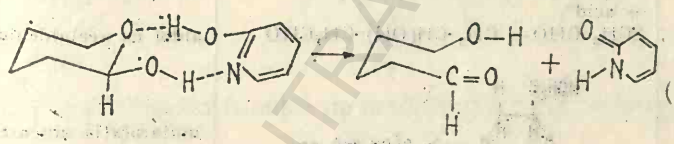
BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un exemplu de reacție ce decurge în conformitate cu reacția (XXIV, 1—34) îl constituie mutarotația tetrametil-α-D-glucozei (I) în β-glucoza (III), studiată în soluții benzenice [1,2]:



(XXIV, 1—39)

Etapa determinantă de viteză în această reacție este formarea zahărului II cu lanț deschis. Această transformare este slab catalizată de piridină sau fenol și ceva mai mult de amestecul acestora. În schimb, 2-hidroxipiridina se dovedește a fi un catalizator excepțional de activ; într-o concentrație de 10^{-3} M grăbește de 7000 de ori mai mult reacția decît un amestec de piridină 10^{-3}M și fenol 10^{-3} M. Transformarea verifică însă o cinetică totală de ordinul II, adică de ordinul unu în raport cu catalizatorul și cu substratul. Schimbarea ordinului de reacție arată că doar o moleculă de catalizator participă în starea de tranziție. Aceasta înseamnă că în molecula de 2-hidroxipiridină atomul bazic de N și gruparea acidă OH se găsesc la o distanță favorabilă ca să poată reacționa sincron în conformitate cu ec. (XXIV, 1—37) printr-un complex ciclic cu glucoza:



(XXIV, 1—40)

O cataliză de acest tip este denumită „bifuncțională" și pare să fie responsabilă de funcționarea unor enzime.

Este interesant de specificat că folosirea drept catalizator a lui 3- și 4-hidroxipiridina în loc de 2-hidroxipiridina duce la o activitate catalitică de 1000 de ori mai slabă decît a acestuia, iar cinetica reacției devine de ordinul III în concordanță cu concluziile anterioare.

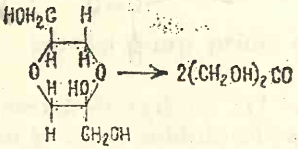
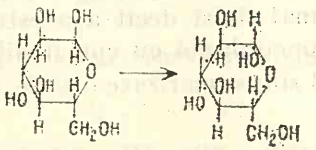
În tabloul XXIV—3 sînt sumarizate o serie de reacții acido-bazice, specifice și generale.

---

[1] C. G. Swain, J. F. Brown, *J.Am.Chem.Soc.*, **74**, 2534, 2538 (1952).
[2] P. R. Rony, *J.Am.Chem.Soc.*, **90**, 2824 (1968).

TABLOUL XXIV–3

Reacţii de cataliză acido-bazică [1])

Tipul de cataliză	Reacţia	Denumirea reacţiei
specifică acidă	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$	inversia zahărului
	$N_2{:}CH \cdot COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow N_2 + CH_2OH \cdot COOC_2H_5$	descompunerea esterului diazoacetic
	$R_1CH(OR_2)_2 + H_2O \rightarrow R_1CHO + 2R_2OH$	hidroliza acetalilor
	$CH_2CH \cdot CHO + H_2O \rightarrow CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CHO$	hidratarea aldehidelor nesaturate
specifică bazică	$CH_3CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2 \rightarrow 2(CH_3)_2 \cdot CO$	clivarea alcoolului diacetonic
	$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3CHO \rightarrow C_6H_5 \cdot CH{:}CHO + H_2O$	condensarea Claisen
	$2R \cdot CH_2CHO \rightarrow R \cdot CH_2CH(OH) \cdot CHR \cdot CHO$	condensarea Aldol
specifică acidă şi bazică.	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C{:}O + H_2O \rightarrow$ (O) $\rightarrow CH_2OHCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	hidroliza γ-lactonelor
	$R \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O \rightarrow R \cdot COONH_4$	hidroliza amidelor
	$R_1 \cdot COOR_2 + H_2O \rightarrow R_1COOH + R_2OH$	hidroliza esterilor
generală acidă	$CH_3 \cdot CH(OH)_2 \rightarrow CH_3 \cdot CHO + H_2O$	descompunerea hidratului acetaldehidei
	$HC \cdot (OC_2H_5)_3 + H_2O \rightarrow H \cdot COOC_2H_5 + 2C_2H_5OH$	hidroliza *o*-esterilor
	$CH_2{:}NO_2 + \text{acid} \rightarrow CH_3NO_2 + \text{bază} -$	formare de compus nitro
generală bazică	$NH_2NO_2 \rightarrow N_2O + H_2O$	descompunerea nitramidei
	$CH_3NO_2 + Br_2 \rightarrow CH_2BrNO_2 + HBr$	bromurarea nitrometanului
	$CH_2 \cdot NO_2 + \text{bază} \rightarrow CH_2{:}NO_2^- + \text{acid}^+$	ionizarea nitrometanului
	$2CH_3 \cdot CHO \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2CHO$	aldol cu acetaldehidă
generală acidă şi bazică		mutarotaţia glucozei
	$R \cdot CO \cdot CH_2 + X_2 \rightarrow R \cdot CO \cdot CH_2X + XH$	halogenarea, schimbul şi racemizarea cetonelor
	$R_1 \cdot CO \cdot R_2 + NH_2OH \rightarrow R_1R_2 \cdot COH \cdot NHOH$	adiţia la carbonil
		depolimerizarea di-dihidroxiacetonei.

[1]) P. G. Ashmore, „Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions", London, 1963, p. 30.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cele ce urmează vom analiza cîteva exemple din aceste tipuri de cataliză la care se încadrează mecanismele mai înainte prezentate.

A) *Reacţia de inversiune a zahărului*, aşa cum s-a mai menţionat, a făcut obiectul a multe studii cinetice. Acestea au arătat că hidroliza, indiferent de metoda experimentală folosită (polarimetrică, dilatometrică, calorimetrică, analitică), este o reacţie monomoleculară în raport cu zahărul. Viteza hidrolizei este neafectată de prezenţa vreunui acid neionizabil sau a altui ion decît cel de hidrogen, indicînd fără echivoc că este vorba de *o cataliză specifică prin ioni de hidrogen*. Constanta de viteză de ordinul unu creşte cu concentraţia ionilor de hidrogen deşi nu direct proporţional, constanta catalitică fiind dată de expresia : $k_c = k/[H^+] = k_{H^+}$. Constanta de viteză catalitică corespunzătoare catalizei cu ioni de deuteriu este $k_{D^+} = k/[D^+] = 1{,}8\ k/[H^+]$ la 18,7°C[1]).

Valoarea supraunitară a raportului k_{D^+}/k_{H^+} indică de asemenea o cataliză specifică prin ioni de hidrogen. Mecanismul considerat pentru această hidroliză este următorul :

$$S + H^+ \underset{k_1}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} SH^+ \xrightarrow{k_3} G + F + H^+ \qquad (XXIV, 1—41)$$

în care cu S s-a notat substratul (zahărul), iar cu G şi F produşii de reacţie glucoza şi fructoza. Prima etapă este foarte rapidă, etapa determinantă de viteză fiind ruperea complexului SH^+.

În soluţii diluate constanta de viteză catalitică devine :

$$k_c = \frac{1}{[S][H^+]} \frac{d[S]}{dt} = \frac{k_2 k_3}{k_1 + k_3}. \qquad (XXIV, 1—42)$$

Cum $k_1 \gg k_3$:

$$k_c = \frac{k_2 k_3}{k_1} = K k_3 \qquad (XXIV, 1—43)$$

sau dacă o exprimăm funcţie de coeficienţii de activitate,

$$k_c = \frac{k_3 K^0 \gamma_S \gamma_{H^+}}{\gamma_{SH^+}} = k_c^0 \frac{\gamma_S \gamma_{H^+}}{\gamma_{SH^+}}, \qquad (XXIV, 1—44)$$

în care k_c^0 este constanta de viteză catalitică extrapolată la concentraţie zero, care se multiplică cu factorul cinetic de activitate, acesta din urmă depinzînd de concentraţiile zahărului şi a ionilor de hidrogen. Pentru o concentraţie fixă de zahăr s-a găsit la 0°C, că factorul cinetic de activitate are expresia $e^{0{,}2393[H^+]}$. Valorile numerice ale constantei determinate de diverşi autori[2,3]) sînt în bună concordanţă între ele. Cum coeficientul de activitate γ_S se cunoaşte cu precizie din date de presiuni de vapori, com-

[1]) E. A. Moelwyn-Hughes, K. F. Bonhoeffer, *Naturwiss.*, **11**, 174 (1934).

[2]) P. M. Leininger, M. Kilpatrick, *J.Am.Chem.Soc.*, **60**, 2891 (1938).

[3]) M. Duboux, *Helv.Chim.Acta*, **21**, 236 (1938).

paraţia cu rezultatele cinetice arată că raportul coeficienţilor de activitate $\gamma_{H^+}/\gamma_{SH^+}$ este departe de unitate, cele două specii neavînd structuri similare.

Urmărirea vitezei de reacţie în soluţii acide la diferite temperaturi a condus la comportarea din figura XXIV—3.

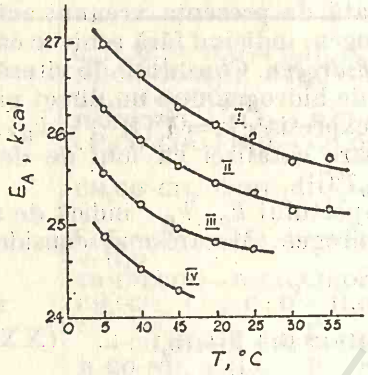


Fig XXIV—3. — Efectul de temperatură asupra energiei de activare I : 0M HCl; II : 1M HCl; III : 2M HCl; IV : 3M HCl.

Se vede că energia de activare E_A, scade cu creşterea temperaturii iar dE_A/dT devine mai puţin negativ. Pentru constanta de viteză catalitică extrapolată la concentraţia zero în acid, este verificată expresia :

$$E_A(\text{cal/mol}) = 128\,725 - 647T - 1{,}014T^2,$$

cu ajutorul căreia s-au calculat datele din tabloul XXIV—4.

TABLOUL XXIV—4

Energiile aparente de activare pentru reacţia de hidroliză a zahărului

t, °C	E_A, cal/mol	dE_A/dT	dB/dT
0	27 653	—93	—53
25	25 960	—42	—32
45,8	25 518	0	—
50	25 535	+ 8	—12

Cercetările de acest gen au arătat că energia de activare atinge o valoare minimă ce depinde de compoziţia soluţiei. Astfel dE_A/dT pentru această reacţie devine zero la 53 ± 8°C. Olander [1]) sugerează că valoarea constantei catalitice variază invers cu viscozitatea, astfel că o parte din termenul $-dE_A/dT$ poate fi atribuit variaţiei energiei vîscoase B, cu temperatura. Datele din tabloul XXIV—4, ar arăta că cel puţin în vecinătatea lui 25°C, variaţia lui E_A cu temperatura se datoreşte fluidităţii.

[1]) A. Olander, *Z.physik.Chem.*, **144**, 118 (1929).

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B) *Viteza de descompunere a alcoolului diacetonei* este proporțională cu concentrația ionului de oxidril în soluție apoasă :

$$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3 + OH^- \rightarrow 2CH_3COCH_3 + OH^- \quad \text{(XXIV, 1—45)}$$

așa cum a rezultat din primele studii ale lui Oswald, confirmate și completate de Akerlöf[1]) și French [2]). Tabloul XXIV—5 prezintă aceste rezultate.

TABLOUL XXIV—5

Constantele de viteză catalitice la 25°C pentru descompunerea alcoolului diacetonei

$[NaOH]\cdot 10^3$, M	$\lg (k_c \cdot 10^3)$, min^{-1}	$k_c/[NaOH]$
5	1,01	0,202
10	2,03	0,203
20	4,08	0,204
40	8,33	0,208
100	20,80	0,208

Murphy [3]) a măsurat efectul de temperatură a energiei aparente de activare $E_A = 18\,020 \pm 100$ cal/mol la 27,5°C. Combinînd acest rezultat cu valoarea constantei de viteză a lui French se obține :

$$k_2 = 1{,}31 \cdot 10^{11} \cdot e^{-18\,020/RT},$$

în care se recunoaște o reacție ce decurge cu viteză normală. La Mer și Miller [4]) găsesc o creștere a lui E_A cu creșterea temperaturii. În schimb variația lui E cu temperatura ($E = E_A + B$), este mult mai mică, în limita erorilor experimentale putînd fi considerată constantă ; astfel și în acest caz introducerea corecției pentru viscozitate explică măcar unul din factorii efectului de solvent.

Reacțiile chimice care suferă cataliză specifică acidă și bazică au arătat că ionul OH^- este mult mai eficient decît cel de hidrogen și ca atare energia de activare a reacțiilor catalizate bazic trebuie să fie mai mică. În tabloul XXIV—6 sînt date cîteva exemple.

C) *Mutarotația glucozei* este un exemplu de cataliză generală acidă și bazică :

$$\underset{(a-x)}{\alpha\text{-glucoză}} \underset{k_\beta}{\overset{k_\alpha}{\rightleftharpoons}} \underset{(b-x)}{\beta\text{-glucoză}} \quad \text{(XXIV, 1—46)}$$

[1]) Akerlöf, *J.Am.Chem.Soc.*, **48**, 3046 (1926).
[2]) French, *J.Am.Chem.Soc.*, **51**, 3215 (1929).
[3]) Murphy, *J.Am.Chem.Soc.*, **53**, 977 (1931).
[4]) La Mer, M. I. Miller, *J.Am.Chem.Soc.*, **57**, 2674 (1935).

un criteriu aplicat cu succes pentru a decide între cele două mecanisme la o reacţie de cataliză acidă. Deoarece oricare din cele două etape determinante de viteză (I sau II) este precedată de echilibrul (XXIV, 1—49) constanta de viteză ce se determină experimental va fi:

$$k = K_{prot}\, k_{I(II)} \qquad \text{(XXIV, 1—56)}$$

Volumul de activare va fi şi el dat de o sumă:

$$\Delta \overset{*}{V} = \Delta V^0_{prot} + \Delta \overset{*}{V}_{I(II)}. \qquad \text{(XXIV, 1—57)}$$

Mărimea lui ΔV^0_{prot} depinde de felul atomului protonat X care pentru azot se situează între -1 şi -6 cm³/mol, iar pentru oxigen este nul sau slab pozitiv[1]). În ceea ce priveşte $\Delta \overset{*}{V}_I$ este determinat de întinderea legăturii R — X în starea de tranziţie şi trebuie să aibă valori mici pozitive, în timp ce pentru $\Delta \overset{*}{V}_{II}$ sînt de aşteptat valori negative. De aceea, în cazul mecanismului monomolecular $\Delta \overset{*}{V}$ este nul sau pozitiv iar pentru cel bimolecular, negativ aşa cum ilustrează tabloul XXIV—9.

TABLOUL XXIV—9

Volumul de activare al reacţiilor de hidroliză catalizate acid, în apă

Substratul	Mecanismul	T, °C	$\Delta \overset{*}{V}$
Esterul metilic al ac. acetic	II	14 35	−10,1 − 9,4
Esterul etilic al ac. acetic	II	14 35	− 8,4 − 9,1
Esterul *t*-butilic al ac. acetic	I	60	0,0
β-Propiolactona	I	25	+ 2
γ-Butirolactona	II	35	− 8,4
Acetamida	II	55	− 9,4
Esterul etilic al ac. orto-formic	I	0	+ 2
Dimetilformal	I	25	0,0
Dimetilacetal	I	15	+ 1,8
Etilenoxid	II	0	− 6
Propilenoxid	II	0	− 8
Izobutilenoxid	II	0	− 9

[1]) E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 798 (1959).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este de menţionat însă că nu totdeauna cînd se pune în evidenţă experimental o cataliză generală trebuie neapărat considerat un transfer de proton în etape determinantă de viteză.

Se întîmplă uneori ca anionul acidului să participe la reacţie nu ca o bază ci ca un nucleofil şi totuşi comportarea cinetică să simuleze pe aceea a unei catalize generale. Ca dovadă stă faptul că într-o asemenea situaţie studii comparative efectuate cu o serie de acizi au arătat că eficacitatea lor relativă ca acizi nu se mai corelează cu pK-ul lor ci cu nucleofilicitatea bazelor lor conjugate. De aceea, astfel de reacţii pot fi tratate ca un tip aparte de cataliză nucleofilă pus în evidenţă în reacţiile de adiţie ale compuşilor carbonilici.

2. ECUAŢIA LUI BRÖNSTED

În cadrul catalizei generale acidă sau bazică, Brönsted[1]) a dat o lege care stabileşte că acţiunea catalitică a diverşilor acizi sau baze depinde de tăria lor. Această dependenţă este exprimată în felul următor:

$$k_{HX} = a_{HX} K_{HX}^{\alpha}, \qquad \text{(XXIV, 2—1)}$$

respectiv

$$k_X = b_X K_X^{\beta} = b_X \left(\frac{1}{K_{HX+}}\right)^{\beta}, \qquad \text{(XXIV, 2—1')}$$

în care K_{HX+} şi K_X sînt constantele de disociere ale acidului şi bazei, aceasta din urmă fiind egală cu inversul constantei de disociere a acidului, pentru acidul conjugat bazei ($K_X = 1/K_{HX+}$). α şi a_{HX}, respectiv β şi b_X sînt constante caracteristice sistemului reactant şi condiţiilor de reacţie (temperatură, solvent). α şi β au fost denumiţi coeficienţi Brönsted şi au valori cuprinse între 0 şi 1.

Ecuaţia lui Brönsted reprezintă din punct de vedere istoric primul exemplu de reacţii liniare ale energiei libere, subiect ce va fi tratat în cap. XXVIII.

Pentru aplicarea practică a celor două relaţii este necesară o corecţie statistică [2]) atunci cînd catalizatorii acizi sau bazici sînt polivalenţi; în felul acesta se ia în consideraţie că acidul posedă p echivalenţi de protoni disociabili, iar baza corespunzătoare, q echivalenţi de poziţii unde protonii pot fi acceptaţi, adică:

$$\frac{k_{HX}}{p} = a_{HX} \left(\frac{q}{p} K_{HX}\right)^{\alpha} \qquad \text{(XXIV, 2—2)}$$

şi

$$k_X = b_X \left(\frac{p}{q} K_X\right)^{\beta}. \qquad \text{(XXIV, 2—2')}$$

De exemplu, pentru acidul malonic $p = 2$, iar pentru ionul amoniu, $p = 1$;

[1]) J. N. Brönsted, K. Pedersen, *Z.physik.Chem.*, **108**, 185 (1924).
[2]) J. N. Brönsted, *Chem.Rev.*, **5**, 322 (1928).

Prin logaritmarea celor două relaţii se obţine :

$$\lg \frac{k_{HX}}{p} = \alpha \lg(q\, K_{HX}/p) + \lg a_{HX}, \qquad \text{(XXIV, 2—3)}$$

$$\lg \frac{k_X}{q} = \beta \lg(p/qK_{HX+}) + \lg b_X. \qquad \text{(XXIV, 2—3')}$$

Astfel de relaţii pot fi valorificate prin reprezentarea lor grafică din a căror pantă rezultă α sau β iar din ordonata la origine $\lg a_{HX}$, respectiv $\lg b_X$. În figura XXIV—4 s-a exemplificat printr-o reacţie de cataliză generală bazică, iar în figura XXIV—5 pentru cataliza generală acidă. Spre exemplu, în acest din urmă caz rezultă pentru α valoarea 0,54.

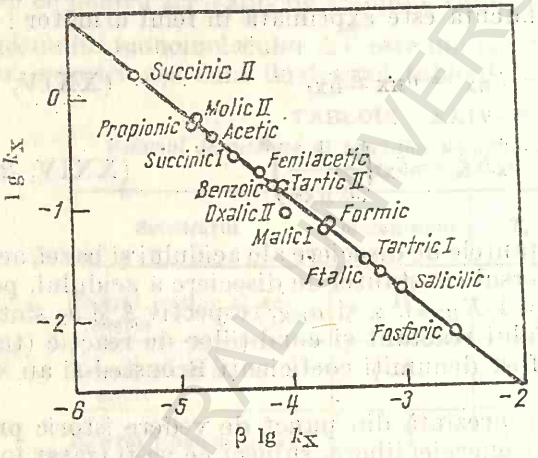


Fig. XXIV — 4. — Cataliza generală bazică a descompunerii nitramidei.

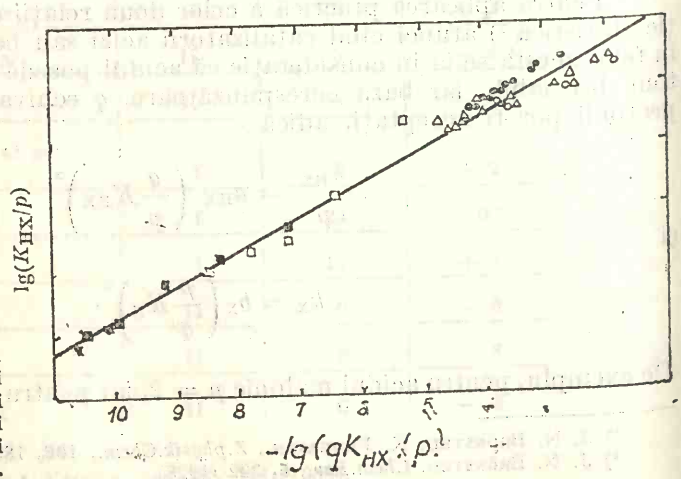


Fig. XXIV—5. —Cataliza generală acidă a deshidratării hidratului acetaldehidei cu :
Δ acizi carbonici alifatici ; O acizi carbonici aromatici *orto* substituiţi; ● acizi carbonici aromatici *meta* şi *para* substituiţi. □ fenoli *orto* substituiţi; ■ fenoli *meta* şi *para* substituiţi.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a înțelege mai bine valabilitatea legii lui Brönsted ca și semnificația parametrilor α, β, a, b, să ne referim la mecanismul b) din paragraful anterior.

În acest caz constanta de viteză catalitică k_{HX} este identică cu constanta de viteză k_1 pentru procesul cu transfer de proton de la acidul catalizator la substrat, iar constanta de disociere K_{HX} a acidului este proporțională cu constanta de echilibru K_1 a acestei reacții. Așadar, pentru mecanismul b) legea lui Brönsted oferă relația dintre constantele de viteză și cele de echilibru ale reacțiilor cu transfer de proton.

Dar după cum însuși Brönsted a sugerat, nu este de așteptat ca $\alpha(\beta)$ să rămînă constant pe un domeniu foarte larg de variație de pH a catalizatorilor. Totuși, în cazul special al transferului de proton la sau de la carbon[1]) ca și între oxigeni [2]) aceste valori pot rămîne aproximativ constante pe un domeniu relativ mare de ΔpK.

Dacă însă se variază substratul oferind diferite bazicități (acidități) pe un domeniu foarte mare de pK, folosind același catalizator acid (bază) se constată variația lui α sau β. În tabloul XXIV—10 s-a exemplificat pe reacția de cataliză bazică a cetonelor.

TABLOUL XXIV—10

Parametrii relației lui Brönsted pentru halogenarea catalizată bazic a diverse cetone (25°C)

Substrat	pK_{XH}	$\lg b_X$, $M^{-1} \cdot min^{-1}$	β
CH_3COCH_3	20,0	—9,01	0,88
$CH_3COCH_2CH_2COCH_3$	18,7	—8,28	0,89
CH_3COCH_2Cl	16,5	—6,19	0,82
CH_3COCH_2Br	16,1	—5,93	0,82
$CH_3COCHCl_2$	14,9	—5,14	0,78
$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	10,5	—1,34	0,59
$CH_3COCH_2COC_6H_5$	9,7	—	0,52
$CH_3COCHBrCOCH_3$	8,3	—	0,42

Cu cît substratul carbonilic este un acid mai puternic, cu atît scindarea protonului se face mai rapid ($\lg b_X$ este mai mare), cu atît se apropie acest coeficient mai mult de valoarea limită controlată de difuzie și cu atît mai mic este coeficientul lui Brönsted β. Din acest punct de vedere, $\beta(\alpha)$ poate servi drept criteriu pentru caracterizarea mecanismului de reacție; el este o măsură a asemănării stării de tranziție cu produșii de reacție. Cu cît protonul este transferat mai departe în starea de tranziție, și aceasta este mai asemănătoare produșilor, cu atît mai mare este $\beta(\alpha)$[3]).

Dacă reacția de cataliză generală acidă (bazică) decurge după mecanismul c) transferul de proton determinant de viteză este implicat printr-o bază (acid) angajat într-un echilibru acido-bazic ($BH^+ \equiv HX$) și constanta catalitică experimentală este dată de relația :

$$\lg k_{HX} = \lg k_2 + \lg K_{HX} - \lg K_{HYH^+}. \qquad (XXIV, 2-4)$$

[1]) A. J. Kresge, Y. Chiang, *J.Am.Chem.Soc.*, **83**, 2877 (1961).
[2]) R. P. Bell, W. C. E. Higginson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A197**, 141 (1949).
[3]) J. E. Leffler, *Science*, **117**, 340 (1953).

Transferul de proton în etapa a II-a ascultă de legea catalizei lui Brönsted (XXIV, 2—1'), ($B \equiv X^-$)

$$\lg k_2 = \lg b_{X^-} + \beta \lg K_{X^-} = \lg a_{X^-} - \beta \lg K_{HX}, \qquad \text{(XXIV, 2—5)}$$

astfel că :

$$\lg k_{HX} = (1 - \beta) \lg K_{HX} + \lg a_{X^-} - \lg K_{HYH^+}. \qquad \text{(XXIV, 2—5')}$$

Deoarece legea lui Brönsted (XXIV, 2—1) este valabilă, pentru reacţia totală, logaritmînd expresia şi identificînd-o cu (XXIV, 2—5') rezultă :

$$\alpha = 1 - \beta \text{ şi } \lg a_{HX} = \lg a_{X^-} - \lg K_{HYH^+}.$$

Reacţiile care decurg în medii nepolare, aprotice conform mecanismelor d) şi e) ascultă de asemenea de legea lui Brönsted deoarece există relaţii liniare între constanta de echilibru a complexului cu punte de hidrogen $Y \cdots HX$ şi constanta de disociere K_{HX}.

În ceea ce priveşte valabilitatea ecuaţiei lui Brönsted, este de precizat că o bună verificare oferă ecuaţiile (XXIV, 2—3) şi (XXIV, 2—3') cînd acizii (sau bazele) studiate au structuri asemănătoare (de exemplu, toţi acizii carbonici sau toţi fenolii sau toate aminele primare). Astfel, se obţin diverse drepte pentru diferitele tipuri particulare de acizi (baze).

Să presupunem că legea lui Brönsted s-ar aplica şi pentru H_3O^+, OH^- şi H_2O în care caz decurg consecinţe foarte interesante pentru cataliza generală acido-bazică. Să considerăm în acest scop o reacţie de cataliză generală acidă într-o soluţie apoasă de acid acetic. În acest caz trebuie să se ţină seama de cei trei catalizatori : H_3O^+, CH_3COOH şi H_2O ale căror valori pK sînt următoarele : — 1,745 ; 4,756 şi 15,7.

Constanta de viteză catalitică este, în conformitate cu ec.(XXIV, 2—3) :

$$\lg k_{H_3O^+} - \lg k_{CH_3COOH} = \alpha(1{,}745 + 4{,}756) = 6{,}50\alpha$$

şi

$$\lg k_{CH_3COOH} - \lg k_{H_2O} = \alpha\,(-4{,}756 + 15{,}7) = 10{,}9\alpha.$$

Lucrîndu-se într-o soluţie tampon de acid acetic şi acetat de Na fiecare din ele 0,1 M, s-au obţinut rezultatele prezentate în tabloul XXIV—11.

TABLOUL XXIV—11

α	Contribuţia % la cataliza prin		
	H_3O^+	CH_3COOH	H_2O
0,1	0,002	2	98
0,5	3,6	96,4	0,001
1,0	99,8	0,2	$5 \cdot 10^{-12}$

Acest exemplu arată că pentru cataliza generală acido-bazică se pot obţine uşor informaţii numai pentru valori mijlocii ale lui α (β). La valori mici ale coeficienţilor Brönsted acţiunea catalitică a acidului (bazei)

adăugată, este departe de a depăși pe cea a solventului așa încît reacția apare ca necatalizată; pentru valori apropiate de unitate, acționează practic numai ionii H_3O^+ și OH^- încît reacția se comportă ca o cataliză specifică acidă (bazică).

O interpretare diagramatică a ecuației lui Brönsted este redată în figura XXIV—6. Această figură se aplică tipului de reacție acido-bazică arătată de curba II din figura XXII—12 B unde interacția dintre

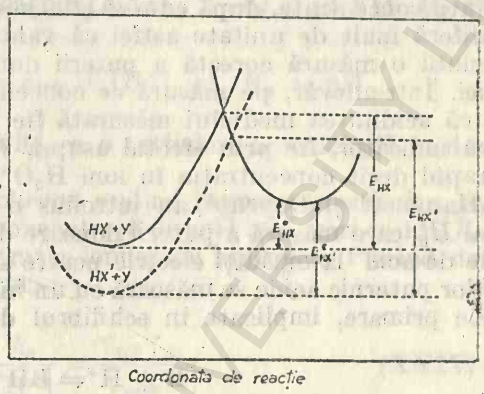


Fig. XXIV—6. — Curbele de energie potențială pentru procesul cu transfer de proton la Y de la doi catalizatori acizi diferiți: HX și HX'

curbele (HX + Y), (X + HY) este minimă și aduce o bună aproximare pentru bariera energiei de activare. Curbele punctate din figură reprezintă energiile potențiale a doi catalizatori diferiți dar cu structuri similare, HX' avînd un pK mai mare decît HX. În cazul de față, aproximînd curbele cu porțiuni liniare în regiunea de intersecție, diferența între energiile de activare va fi proporțională cu diferența între energiile standard, adică:

$$E_{HX'} - E_{HX} = \alpha'(E^0_{HX} - E^0_{HX'}).$$

Dacă variația de entropie pentru cele două reacții este la fel, atunci în expresia de mai sus se pot înlocui energiile cu energiile libere:

$$\Delta\overset{*}{G}_{HX'} - \Delta\overset{*}{G}_{HX} = RT \ln \frac{k_{HX}}{k_{HX'}} \text{ și}$$

$$\Delta G^0_{HX'} - \Delta G^0_{HX} = RT \frac{K_{HX}}{K_{HX'}},$$

astfel că putem scrie:

$$\lg k_{HX'} - \lg k_{HX} = \alpha'(\lg K_{HX'} - \lg K_{HX}).$$

Se poate vedea că această din urmă ecuație este identică cu definirea lui $\alpha' = d\lg k_2/d\Delta pK$ (XXII, 4—18) și identică de asemenea cu relația lui Brönsted dacă $\alpha = \alpha'$; acesta este tocmai cazul transferului real de proton în etapa determinantă de viteză.

2.1. VITEZA REACŢIILOR DE CATALIZĂ ACIDĂ ÎN SOLUŢII CONCENTRATE DE ACID

S-a văzut că eficacitatea catalizei acide depinde de puterea donoare de proton a acidului. Pentru a putea studia reacţiile catalizate de baze extrem de slabe, trebuie să se lucreze în medii puternic acide.

Puterea donoare de proton a acizilor tari în soluţii diluate este bine ilustrată de valoarea pH-ului care măsoară concentraţia ionilor H_3O^+. În soluţii concentrate, după cum se ştie, coeficientul de activitate al acestei a diferă mult de unitate astfel că valoarea concentraţiei lui nu mai reprezintă o măsură corectă a puterii donoare de proton, a acidităţii soluţiei. Într-adevăr, pe măsură ce concentraţia acidului creşte, se constată că aciditatea mediului măsurată fie prin activitatea de a protona o bază indicator, fie prin efectul asupra vitezei de reacţie, creşte mult mai rapid decît concentraţia în ioni H_3O^+.

Hammett şi Deyrup[1]) au introdus o funcţie determinabilă experimental H_0, ca o măsură a puterii donoare de proton pentru toate concentraţiile de acid la entităţi electric neutre ale mediului. Astfel, aciditatea soluţiilor puternic acide se măsoară cu un indicator slab bazic, de exemplu aminele primare, implicate în echilibrul de disociere:

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad \text{(XXIV, 2—6)}$$

a cărei constantă termodinamică este:

$$K_{BH^+} = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} \frac{\gamma_{H^+}\,\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}. \qquad \text{(XXIV, 2—7)}$$

Activitatea ionului de H^+ este:

$$a_{H^+} = K_{BH^+} \frac{[BH^+]}{[B]} \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B}.$$

Raportul $\frac{[BH^+]}{[B]}$ se poate determina spectrofotometric. Dacă într-un anumit mediu raportul coeficienţilor de activitate γ_{BH^+}/γ_B este independent de felul bazei indicatoare B, atunci din ecuaţia (XXIV, 2—7) rezultă:

$$a_{H^+} \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = K_{BH^+} \frac{[BH^+]}{[B]} = h_0. \qquad \text{(XXIV, 2—8)}$$

Prin analogie cu valoarea pH, Hammett defineşte mărimea H_0:

$$H_0 = -\lg h_0 = -\lg a_{H^+} + \lg \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B}, \qquad \text{(XXIV, 2—9)}$$

H_0 fiind denumită funcţia de aciditate a lui Hammett.

[1]) L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J.Am.Chem.Soc.*, 54, 2721 (1932).

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Relația (XXIV, 2—9) conduce la o reprezentare liniară a lui H_0 funcție de lg ([B]/[BH$^+$]) de pantă egală cu unitatea, ceea ce experimental se verifică numai pentru bazele cu structuri asemănătoare. Discrepanțele apar nu numai la structuri diferite ci și cînd baza are sarcină electrică precum și cînd baza este implicată într-un echilibru de alt tip decît (XXIV, 2—6). Un factor important în acest din urmă caz îl reprezintă diferența între solvatarea diferitelor specii participante la echilibru[1-4]).

Revenind din nou la relațiile (XXIV, 2—8) și (XXIV, 2—9) pentru soluțiile diluate:

$$a_{H^+} = 1, \quad h_0 = a_{H^+} = [H^+] \quad \text{și} \quad H_0 = \text{pH}.$$

Așadar scala H_0 poate fi privită ca o extindere a scalei pH în domeniul acizilor concentrați.

Datele experimentale folosind aniline primare substituite, ca indicatori bazici, au arătat că la concentrații de acid mai mari ca 1M, h_0 crește mult mai rapid decît concentrația ionilor de hidrogen. Plecînd de la ec. (XXIV, 2—8) scrisă sub forma:

$$\frac{h_0}{[H^+]} = \frac{\gamma_{H^+}\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}, \qquad \text{(XXIV, 2—8')}$$

se vede că raportul coeficienților de activitate este responsabil de acest lucru. Cum γ_B variază puțin cu creșterea concentrației de acid, urmează că γ_{H^+} crește mult mai repede decît γ_{BH^+} cu concentrația acidului.

Prin logaritmarea ec. (XXIV, 2—8') se ajunge la expresia:

$$H_0 + \lg [H^+] = \lg \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_{H^+}\gamma_B} \simeq C[H^+] \qquad \text{(XXIV, 2—10)}$$

dacă se admite dependența coeficienților de activitate de concentrația acidului. Reprezentarea grafică a valorilor H_0 funcție de molalitate la o serie de acizi (H_2SO_4, $HClO_4$, HCl, HBr) sau de activitatea a_{H_2O} a condus pentru toți acizii la aceeași curbă[5,6]), ceea ce arată că H_0 este independent de anionul acidului și este determinat numai de raportul dintre concentrația ionului de hidrogen și a moleculelor de H_2O. De aceea H_0 poate fi considerată o mărime care carecterizează solvatarea protonului.

Evident în același mod în care s-au tratat funcțiile de aciditate pentru soluțiile puternic acide, se pune problema și pentru mediile puternic bazice la a căror determinare se folosesc de data aceasta ca indicatori, acizi slabi[7,8]).

---

[1]) R. W. Taft, *J.Am. Chem. Soc.*, 82, 2965 (1960)
[2]) K. Yates, J. B. Stevens, A. R. Katritzky, *Canad. J. Chem.*, 42, 1957 (1964).
[3]) J. F. Bunett, *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 4973 (1961).
[4]) E. B. Robertson, H. B. Dunford, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 5080 (1964).
[5]) K. N. Bascombe, R. P. Bell, *Discuss.Faraday Soc.*, 24, 158 (1957).
[6]) P. A. H. Wyatt, ibid., 24, 162 (1957).
[7]) K. Bowden, *Chem.Rev.*, 66, 119 (1966).
[8]) C. H. Rochester, *Quart.Rev.*, 20, 511 (1966).

O aplicaţie importantă a funcţiilor de aciditate este folosirea lor la corelarea dependenţei acidităţii de viteza reacţiilor catalizate acid[1]). Viteza de reacţie este după cum se ştie:

$$v = k_{H^+}[H^+][S], \qquad \text{(XXIV, 2—11)}$$

în care prin [S] s-a notat concentraţia substratului.

Conform ecuaţiei lui Brönsted-Bjerrum (XVII, 1—21) expresia constantei de viteză k_{H^+} în astfel de medii, este de forma:

$$k_{H^+} = k^0_{H^+} \frac{\gamma_{H^+}\gamma_S}{\overset{*}{\gamma}},$$

care introdusă în (XXIV, 2—11) duce la:

$$v = k^0_{H^+} \frac{\gamma_{H^+}\gamma_S}{\overset{*}{\gamma}}[H^+][S] = k^0_{H^+} a_{H^+} \frac{\gamma_S}{\overset{*}{\gamma}}[S]. \qquad \text{(XXIV, 2—12)}$$

Să notăm cu

$$k_c = k^0_{H^+} a_{H^+} \frac{\gamma_S}{\overset{*}{\gamma}}. \qquad \text{(XXIV, 2—13)}$$

Dacă înlocuim pe a_{H^+} cu corespondentul ei din (XXIV, 2—8) se obţine:

$$k_c = k^0_{H^+} h_0 \frac{\gamma_{BH^+}\gamma_S}{\gamma_B \overset{*}{\gamma}}. \qquad \text{(XXIV, 2—14)}$$

Dacă ţinem seama de faptul că starea de tranziţie constă din protonarea substratului S în acelaşi mod ca a indicatorului bazic B, în anumite cazuri de structuri bine precizate ale lui S se poate postula după Hammet că:

$$\frac{\overset{*}{\gamma}}{\gamma_S} = \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B}. \qquad \text{(XXIV, 2—15)}$$

În această situaţie ec. (XXIV, 2—14) devine:

$$k_c = k^0_{H^+} h_0, \qquad \text{(XXIV, 2—16)}$$

pe care logaritmînd-o se obţine:

$$\lg k_c = \lg k^0_{H^+} + \lg h_0 = \lg k^0_{H^+} - H_0 \qquad \text{(XXIV, 2—17)}$$

---

[1]) F. A. Long, M. A. Paul, *Chem. Rev.*, **57**, 935 (1957); *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3267 (1950).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

indicînd o variaţie liniară a lui lg k_c funcţie de H_0. La o serie de reacţii de cataliză acidă cărora li se atribuie un mecanism A_1 ca de exemplu: hidroliza zahărului [1-3]), a acetalenului [4,5]), a β-propiolactanei[6]) sau diazoacetatului de etil[7,8]) s-a verificat această comportare. Exemplificăm în figura XXIV—7 prin ultima dintre reacţiile menţionate.

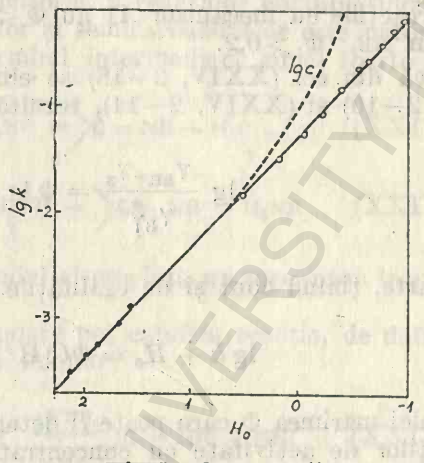


Fig. XXIV —7. Cataliza acidă prin ioni de hidrogen la hidroliza diazoacetatului de etil.

Totuşi trebuie arătat că pentru o serie de alte reacţii nu s-a mai găsit proporţionalitatea lui k_c de h_0 ci de $[H^+]$. Astfel sînt: hidroliza metil [9]) şi etil[10]) esterului acidului acetic, a esterului de metil al acidului benzoic[11]), a γ-butirlactonei[12]), iodurarea acetofenonei[13]) deci la reacţii cu un mecanism $A2$. Hammett şi Zucker [13]) au propus o clasificare a reacţiilor după un astfel de criteriu considerînd că ar corespunde prezenţei sau absenţei unei molecule de H_2O care acţionează ca nucleofil sau bază, în starea de tranziţie ($k_c \sim h_0$ respectiv $k_c \sim [H^+]$).

O ecuaţie de trecere între aceste două cazuri extreme este cea propusă ulterior de Bunnett[14]). El stabileşte empiric că expresia constantei de viteză de pseudo ordinul I pentru reacţiile catalizate acid ale unui substrat slab bazic, este descrisă de ecuaţia:

$$\lg k_c + H_0 = \Phi(H_0 + \lg[H^+]) + \lg k^0_{H^+}, \qquad \text{(XXIV, 2—18)}$$

---

[1]) L. P. Hammett, M. A. Paul, *J.Am.Chem.Soc.*, **56**, 830 (1934).
[2]) V. K. Krieble, *J.Am.Chem.Soc.*, **57**, 15, 19 (1935).
[3]) M. Duboux, *Helv.Chim.Acta*, **21**, 236 (1938).
[4]) D. Mc. Intyre, F. A. Long. *J.Am.Chem.Soc.*, **76**, 3240 (1954).
[5]) P. M. Leninger, M. Kilpatrick, *J.Am.Chem.Soc.*, **61**, 2510 (1939).
[6]) F. A. Long, M. Purchase, *J.Am.Chem.Soc.*, **72**, 3267 (1950).
[7]) E. A. Moelwyn-Hughes. P. Johnson, *Trans. Faraday. Soc.*, **37**, 1 (1941).
[8]) W. J. Albery, R. P. Bell, *Trans.Faraday.Soc.*, **57**, 1942 (1961).
[9]) M. Duboux, A. Desousa, *Helv.Chim.Acta*, **23**, 1381 (1940).
[10]) R. P. Bell, A. L. Dowding, J. A. Noble, *J.Chem.Soc.(London)*, 3106 (1955).
[11]) C. T. Chmiel, F. A. Long, *J.Am.Chem.Soc.*, **78**, 3326 (1956).
[12]) F. A. Long, F. B. Dunkle, W. F. McDevit, *J.phys.Chem.*, **55**, 829 (1951).
[13]) L. Zucker, L. P. Hammett, *J.Am.Chem.Soc.*, **61**, 2791 (1939).
[14]) J. F. Bunnett, F. P. Olsen, *Canad.J.Chem.*, **44**, 1917 (1966).

în care Φ este o mărime constantă caracteristică sistemului reactant şi condiţiilor de reacţie. Reprezentarea grafică ($\lg k_c + H_0$) funcţie de ($H_0 + \lg [H^+]$) duce la o dreaptă. Cînd $\lg k_c$ este proporţional cu H_0 (panta egală cu unu), cum cere ec. (XXIV, 2—17), $\Phi = 0$, în timp ce pentru cazul $k_c \simeq [H^+]$, $\Phi = +1$. În baza unor reacţii cu mecanism bine cunoscut care au servit ca reacţii de calibrare a valorilor lui Φ, s-a văzut că în general reacţiile cu mecanism $A1$ au $\Phi < 0$, în timp ce pentru cele cu mecanism $A2$, $\Phi > 0{,}2$.

Dacă din ec. (XXIV, 2—18) se elimină H_0 cu ajutorul relaţiilor (XXIV, 2—10) şi (XXIV, 2—14), rezultă:

$$\lg \frac{\gamma_{BH^+}\gamma_S}{\gamma_B^* \gamma^*} = \Phi \lg \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B \gamma_{H^+}} \cdot \qquad \text{(XXIV, 2—19)}$$

Mai departe, ţinînd cont şi de egalităţile din (XXIV, 2—10)

$$\lg k + H_0 = \Phi C[H^+] + \lg k^0_{H^+} \qquad \text{(XXIV, 2—20)}$$

Totuşi, nici mărimea Φ care poate fi determinată din variaţia raportului coeficienţilor de activitate cu concentraţia acidului, nu permite să se tragă concluzii certe despre mecanismele reacţiilor necunoscute.

2.2. CATALIZA NUCLEOFILĂ [1]

O bază Brönsted poate interveni nu numai într-o reacţie de cataliză bazică graţie proprietăţilor sale bazice (acceptor de proton) ci şi în reacţii de cataliză nucleofilă, de substituţie sau adiţie cu substratul, datorită proprietăţilor sale nucleofile. Ca urmare se formează un intermediar care reacţionează foarte rapid cu reactantul (mai rapid chiar decît substratul) conducînd la produşii finali:

$$S + N \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SN \qquad \text{(XXIV, 2—21)}$$

$$SN + R \xrightarrow{k_2} \text{Produşi} \qquad \text{(XXIV, 2—22)}$$

Cataliza nucleofilă nu diferă din punct de vedere cinetic de cataliza generală bazică. De aceea studiul unor astfel de reacţii se efectuează tot în soluţii tampon ale reactanţilor nucleofili. Eficacitatea relativă a diverşilor catalizatori este totuşi diferită în cele două cazuri căci bazicitatea şi nucleofilicitatea nu merg totdeauna paralel. O reacţie de acest fel mai

[1] K. Schwetlick, „Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen", Berlin, 1971, p. 241.

de mult studiată[1]), este hidroliza bromurii de metil catalizată de ionul I^-:

$$CH_3Br + I^- \rightarrow CH_3I + Br^- \qquad \text{(XXIV, 2—23)}$$

$$CH_3I + H_2O \rightarrow CH_3OH + H^+ + I^- \qquad \text{(XXIV, 2—24)}$$

Mult studiată este cataliza nucleofilă a reacţiilor combinaţiilor carbonilice[2,3]), Astfel formarea oximelor şi semicarbazonelor este puternic catalizată de aminele primare formînd intermediari ionici foarte reactivi:

$$\rangle C = O + H_2NR \rightleftharpoons \rangle C = NR + H_2O \qquad \text{(XXIV, 2—25)}$$

$$\rangle C = NR + H_2NR' \rightarrow \rangle C = NR' + H_2NR \qquad \text{(XXIV, 2—26)}$$

În realitate fiecare etapă la rîndul ei prezintă un mecanism în mai multe trepte şi sînt catalizate acid.

Şi aminele alifatice secundare pot cataliza reacţia, de data aceasta intermediarul fiind o sare de imoniu:

$$\rangle C = O + HN\langle \underset{}{\overset{H^+,-H_2O}{\rightleftharpoons}} \rangle \overset{+}{C} = N\langle \underset{-H^+}{\overset{+R'NH_2}{\rightleftharpoons}} \rangle C = NR' + HN\langle \qquad \text{(XXIV, 2—27)}$$

Derivaţii acizilor carbonici suferă de asemenea cataliză nucleofilă. Saponificarea esterilor este tipul de reacţie cel mai cunoscut[4]), considerată ca o cataliză specifică bazică, la care însă ionul OH^- participă ca un catalizator nucleofil. Şi alţi nucleofili chiar mai slabi ca OH^- pot participa la diverse reacţii catalitice. Astfel:

$$RCOX + N^- \rightarrow RCON + X^- \qquad \text{(XXIV, 2—28)}$$

$$RCON + H_2O \rightarrow RCOOH + HN \qquad \text{(XXIV, 2—29)}$$

în care $X = ArO^-$, $R'S^-$, $R'COO^-$ iar $N^- = HCOO^-$, CH_3COO^-, $H_2PO_4^-$, NO_2^-, NR'_3.

Reacţii bine studiate din această categorie sînt hidroliza anhidridei acetice[5,6]) şi a *p*-nitrofenilacetatului[7-9]) cu amine terţiare ca piridina şi imidazolul. Rezultatele obţinute la cea din urmă reacţie sînt prezentate

---

[1]) E. A. Moelwyn-Hughes, *Proc.Roy.Soc., (London)*, **A164**, 293 (1938).
[2]) W. P. Jencks, *Progr.physik.org.Chem.*, **2**, 63 (1964).
[3]) M. L. Bender, *Chem.Rev.*, **60**, 530 (1960).
[4]) S. L. Johnson, *Adv.phys.org.Chem.*, **5**, 237 (1967).
[5]) S. L. Balna, V. Gold, *J.Am.Chem.Soc.*, 1406 (1953).
[6]) V. Gold, E. G. Jefferson, *J.Chem.Soc., (London)*, 1409 (1953).
[7]) M. L. Bender, B. W. Turnquest, *J.Am.Chem.Soc.*, **79**, 1652 (1957).
[8]) T. C. Bruice, G. L. Schmir, *J.Am.Chem.Soc.*, **80**, 148 (1958).
[9]) G. R. Schonbaum, M. L. Bender, *J.Am.Chem.Soc.*, **82**, 1900 (1960).

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în figura XXIV—8. Alături de cataliza nucleofilă are loc şi o cataliză generală bazică[1,2]), de aceea chiar dacă bazele folosite au nucleofilicităţi diferite, avînd într-o primă aproximaţie bazicitatea proporţională,

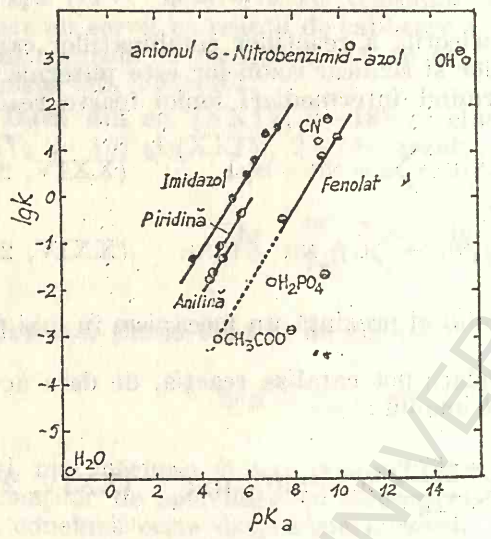


Fig. XXIV — 8. — Diagrama Brönsted pentru hidroliza de cataliză nucleofilă a *p*-nitrofenilacetatului, cu diverse baze.

se obţine dreapta din figură, cerută de relaţia lui Brönsted. Pentru a putea departaja eficacitatea celor două tipuri de cataliză se recomandă studii cu privire la efectul izotopic de solvent.

---

[1]) J. F. Kirsch, W. P. Jencks, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 833, 837 (1964).
[2]) W. P. Jencks, M. Gilchrist, *J.Am.Chem.Soc.*, 38, 104 (1966).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXV

CATALIZA PRIN IONI METALICI ȘI COMBINAȚII COORDINATIVE

Un număr foarte mare de reacţii organice şi enzimatice sînt catalizate de sărurile metalice sau combinaţiile lor complexe. Acestor reacţii le este comună formarea unor complecşi între combinaţia metalului catalizator şi reactanţi într-o etapă intermediară.

Coordinarea la metal, după cum se ştie, schimbă raportul legăturilor şi deci reactivitatea substratului, făcînd posibilă o reacţie care altfel decurge extrem de încet sau deloc. Evident, raportul de legături în aceşti complecşi care se formează, depinde şi de proprietăţile metalului şi de ale ligandului. În general este însă dificil de a formula cu precizie un anumit mecanism care să explice activitatea catalitică a combinaţiei metalice, ci mai curînd se poate stabili care componentă cîntăreşte mai mult în exercitarea influenţei ligandului sau metalului. Într-adevăr, diferitele feluri de legături coordinative pot avea o influenţă foarte variată asupra densităţii de electroni şi a structurii spaţiale a liganzilor. Astfel, dacă substratul este legat la metal prin legături donoare σ, urmează un transfer de electron de la ligand la metal (cum este cazul oxi sau amino combinaţiilor). Metalul acţionează în acest caz ca un acceptor de electron (acid Lewis), pozitivînd molecula legată coordinativ, care funcţionează ca donor de electron (bază Lewis).

Dacă substratul conţine orbitale p_π sau d_π (de ex. orbitalele π din olefine şi monoxidul de carbon, sau orbitalele d din fosfine) el se poate lega suplimentar prin legături π la ionul central, unde electronii d ai metalului intră într-un efect de schimb cu orbitalele neocupate ale ligandului. În acest caz, electronii metalului se transferă ligandului printr-o „donare inversă", cînd ligandul acţionează ca un acceptor π (acid π). Dacă componenta π a legăturii are o pondere mai mare decît componenta σ, atunci pe ansamblu, ligandul este negativ în complex.

Deoarece metalele de tranziţie pot funcţiona în mai multe stări de oxidare trecînd uşor de la una la cealaltă, schimbarea de sarcină poate merge pînă la a capta complet un electron de la ligand, sau a i-l ceda integral acestuia printr-o reacţie redox monoelectronică. Unele substanţe ca de ex.: halogenii, hidrogenul şi halogenurile organice disociază dacă se adiţionează la complecşi, metalul suferind o oxidare bielectronică (adiţia oxidativă).

1. CATALIZA ELECTROFILĂ PRIN IONI METALICI

O serie de reacţii nucleofile sînt favorizate de ionii metalici care acţionează ca acizi Lewis (electrofili).

Acţiunea lor este înrudită cu cataliza celui mai simplu reactant electrofil, ionul de H^+. Dacă se consideră cataliza prin ioni de hidrogen ca

introducerea unei sarcini pozitive în substrat prin care densitatea de electroni se schimbă şi reactivitatea sa creşte, atunci şi acţiunea ionilor metalici poate fi descrisă în acelaşi fel, prin introducerea mai multor sarcini pozitive în moleculă.

Vom considera în continuare reacţiile catalitice ale unui substrat care se comportă faţă de ionul metalic ca donor de electron (cu o capacitate mică de acceptor π). Caracteristic acestor reacţii este că ele decurg cu o viteză sesizabilă, chiar şi în absenţa ionilor metalici şi mecanismul nu se schimbă substanţial în prezenţa acestora.

În această categorie intră reacţiile de substituţie nucleofilă ale halogenurilor de alchil care (cu excepţia florurii) nu sînt catalizate acid în solvenţi protici. În prezenţa ionilor de argint[1-3]) sau de mercur[4]) viteza reacţiei creşte.

Studii cinetice efectuate cu o serie de săruri de Ag^+ în diverşi solvenţi au arătat un ordin de reacţie variind între unu şi doi în raport cu ionul Ag^+. Raportul dintre produşii de reacţie (cel de substituţie şi olefină), reactivitatea halogenurilor de alchil (terţiare, secundare şi primare), ca şi stereochimia reacţiei, au arătat că în medii aprotice se formează ioni cuadrupleţi în etapa determinantă de viteză[2]), conform schemei:

$$R-X + Ag^+ \underset{}{\overset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons}} R\cdots X\cdots Ag^+ \qquad \text{(XXV, 1—1)}$$

$$Y^- + R\cdots X\cdots Ag^+ \underset{}{\overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons}} Y^-R^+X^-Ag^+ \qquad \text{(XXV, 1—2)}$$

$$Y^-R^+X^-Ag^+ \xrightarrow{\text{rapid}} RY + \text{Olefină} + AgX \qquad \text{(XXV, 1—3)}$$

Cataliza electrofilă prin ioni metalici a mai fost pusă în evidenţă la diferite reacţii ale compuşilor carbonilici[5,6]), ca de exemplu: hidroliza bazelor Schiff, a esterilor şi amidelor, decarboxilarea acizilor cetonici, carboxilarea şi halogenarea cetonelor, nitrocompuşilor etc. Tot în această categorie intră reacţiile Friedel-Crafts, Fries, Gattermann etc. În tabloul XXV—1 sînt prezentate rezultatele de la studiul acţiunii catalitice a cîtorva ioni metalici asupra hidrolizei esterului glicinmetilic[7]), din care se vede că viteza de reacţie creşte cu creşterea acidităţii Lewis a cationilor, adică cu creşterea tendinţei acestora de a forma complecşi.

---

[1]) G. S. Hammond, M. F. Hawthorne, J. H. Waters, B. M. Graybill, *J.Am.Chem. Soc.*, **82**, 704 (1960).

[2]) Y. Pocker, D. N. Kevill, *J.Am.Chem.Soc.*, **87**, 4760, 4771, 4778, 5060 (1965).

[3]) N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood, D. C. Iffland, *J.Am.Chem.Soc.*, **77**, 6269 (1955).

[4]) O. T. Benfey, ibid., 2163 (1948); R. J. Anantaraman, ibid., **82**, 1574 (1960).

[5]) M. L. Bender, *Chem.Rev.*, **60**, 53 (1966); *Adv.Chem.Ser.*, **37**, 19 (1963).

[6]) M. M. Jones, W. A. Connor, *Ind.Engng.Chem., int.Edit.*, **55**, 15 (1963).

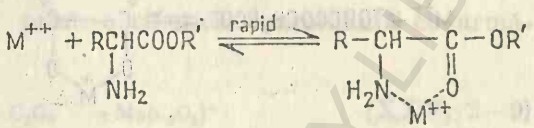
[7]) H. Kroll, *J.Am.Chem.Soc.*, **74**, 2036 (1952).

TABLOUL XXV—1

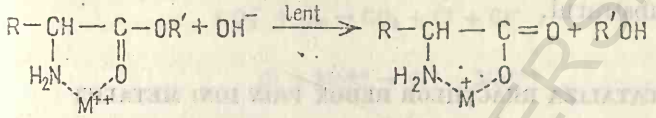
Influența ionului metalic ($1{,}6 \cdot 10^{-2}$ M) *asupra hidrolizei esterului glicin-metilic* ($1{,}6 \cdot 10^{-2}$ M) la 25,4°C; pH = 7,3

Ionul metalic	k, s^{-1}
Cu^{++}	0,0425
Co^{++}	0,0156
Mn^{++}	0,00351
Ca^{++}	0,0007
Mg^{++}	0,0007

Aceeași concluzie s-a desprins și de la studiul hidrolizei altor esteri de aminoacizi[1,2]). În aceste reacții se formează un complex intermediar[3]), pus în evidență prin spectroscopie IR[4,5]), și anume:



(XXV, 1—4)



(XXV, 1—5)

La decarboxilarea dianionului acidului oxaloacetic[6]) s-a găsit o relație liniară între logaritmul constantei de viteză și logaritmul constantei de asociere a ionului complex cu ionul oxalic[7]), redată în figura XXV—1.

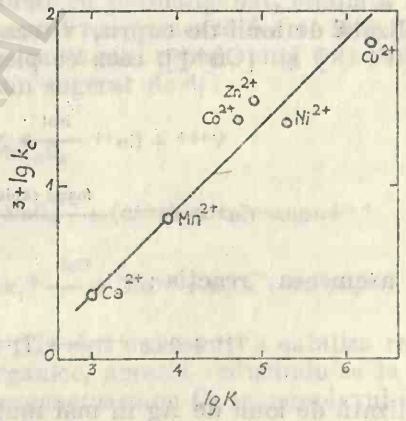
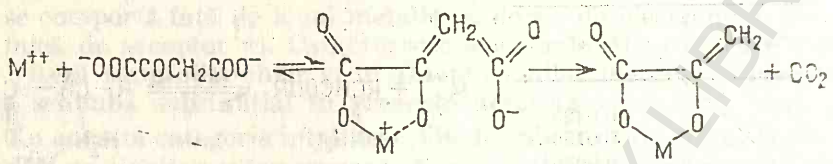


Fig. XXV—1. — Dependența dintre $1gk_c$ și constantele de asociere a complecșilor oxalici lg K la reacția de decarboxilare a oxaloacetatului catalizată de ioni metalici.

[1]) J. M. White, R. A. Manning, N. C. Li, *J.Am.Chem.Soc.*, **78**, 2367 (1956).
[2]) P. Tang, N. C. Li, ibid., **86**, 1293 (1964).
[3]) M. L. Bender, B. W. Turnquest, ibid., **79**, 1889 (1957).
[4]) M. D. Alexander, D. H. Busch, ibid., **88**, 1130 (1966).
[5]) M. P. Springer, C. Curran, *Inorg.Chem.*, **2**, 1270 (1963).
[6]) H. A. Krebs, *Biochem. J.*, 36, 303 (1942); J.F. Spack, *J.Biol.Chem.*, **178**, 315 (1948).
[7]) E. Gelles, A. Salama, *J.Chem.Soc.* (*London*), 3673, 3683, 3689 (1958).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acțiunea de schimb dintre ionul metalic și ligand în acești complecși este similară cu starea de tranziție a reacției de decarboxilare, care conduce la complexul:



Acțiunea catalitică a ionului metalic este anulată dacă se adaugă în sistem substanțe care pot forma cu ionul metalic complecși mai stabili decît cu substratul.

2. CATALIZA REACȚIILOR REDOX PRIN IONI METALICI

Se știe că ionii metalelor mai grele sau ionii complecși ai acestora, chiar în cantități foarte mici influențează puternic viteza reacțiilor de oxidare și reducere. Astfel, cuplurile Cu^{+}/Cu^{++} sau Ag^{+}/Ag^{++} sînt foarte active în astfel de reacții. De exemplu, reacția de oxido-reducere:

$$V^{+++} + Fe^{+++} \xrightarrow{\text{lentă}} V^{++++} + Fe^{++} \qquad (XXV, 2-1)$$

este catalizată de ionii de cupru, viteza de reacție fiind proporțională deci cu $[V^{+++}]$ și $[Cu^{++}]$, ceea ce pledează pentru mecanismul:

$$V^{+++} + Cu^{++} \xrightarrow{\text{lent}} V^{++++} + Cu^{+} \qquad (XXV, 2-2)$$

$$Cu^{+} + Fe^{+++} \xrightarrow{\text{foarte rapid}} Fe^{++} + Cu^{++} \qquad (XXV, 2-3)$$

De asemenea, reacția:

$$Tl^{+} + 2\,Ce^{++++} \longrightarrow Tl^{+++} + 2\,Ce^{+++} \qquad (XXV, 2-4)$$

este catalizată de ionii de Ag în mai multe etape:

$$Ce^{++++} + Ag^{+} \underset{}{\overset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons}} Ce^{+++} + Ag^{++} \qquad (XXV, 2-5)$$

$$Ag^{++} + Tl^{+} \xrightarrow{\text{lent}} Tl^{++} + Ag^{+} \qquad (XXV, 2-6)$$

$$Tl^{++} + Ce^{++++} \xrightarrow{\text{rapid}} Tl^{+++} + Ce^{+++} \qquad (XXV, 2-7)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un grup interesant de reacţii sînt cele catalizate de ionii de mangan pe diferite trepte de oxidare, studiate de Taube[1]). Astfel, reacţia de oxidare a ionului oxalic cu Cl_2:

$$C_2O_4^{--} + Cl_2 \rightarrow 2CO_2 + 2Cl^- \qquad \text{(XXV, 2—8)}$$

este catalizată de ionii Mn^{+++} printr-o cinetică concordantă cu următorul mecanism de reacţie:

$$Mn^{+++} + C_2O_4^{--} \rightarrow Mn(C_2O_4)^+ \qquad \text{(XXV, 2—9)}$$

$$Mn(C_2O_4)^+ \rightarrow Mn^{++} + CO_2 + CO_2^- \qquad \text{(XXV, 2—10)}$$

$$CO_2^- + Cl_2 \rightarrow CO_2 + Cl + Cl^- \qquad \text{(XXV, 2—11)}$$

$$Cl + Mn^{++} \rightarrow Cl^- + Mn^{+++} \qquad \text{(XXV, 2—12)}$$

Oricare din primele două etape poate fi determinantă de viteză. La concentraţii mari în oxalat, viteza trece printr-un maxim, formîndu-se un alt complex şi anume:

$$Mn(C_2O_4)^+ + C_2O_4^{--} \rightarrow Mn(C_2O_4)_2^- \qquad \text{(XXV, 2—13)}$$

Şi ionii de Mn^{++} pot servi drept catalizatori în alte reacţii de oxidare, cum ar fi cea a ionului oxalat cu permanganat, studiată de foarte mulţi autori [2-4]). Deşi permanganatul reacţionează foarte lent şi cu ionul oxalat şi cu Mn^{++}, reacţia merge mult mai repede cînd toţi participanţii sînt împreună, după un mecanism sugerat de [4]):

$$Mn^{++} + C_2O_4^{--} \rightarrow MnC_2O_4$$

$$MnC_2O_4 + MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{---} + (\text{complex oxalomanganic})^+$$

$$(\text{compl. oxalomanganic})^+ \xrightarrow{\text{lent}} Mn^{++} + C_2O_4^{--} \rightarrow 2\,CO_2$$

Aminocomplecşii de cupru (II) sînt cunoscuţi a cataliza reacţiile de oxidare a multor combinaţii organice, aceştia reducîndu-se la compuşii corespunzători de Cu(I), care se regenerează cu O_2 în complexul de Cu(II), intrînd din nou în reacţie.

Aminele aromatice sînt transformate uşor în azocompuşi în prezenţă de $CuCl_2$/Piridină cu ajutorul oxigenului[5]).

---

[1]) H. Taube, *J.Am.Chem.Soc.*, 69, 1418 (1947); ibid., 70, 1216 (1948).
[2]) A. V. Harcourt, W. Esson, *Phil.Trans.*, 153, 193 (1866).
[3]) J. W. Ladbury, G. F. Cullis, *Chem.Rev.*, 58, 403 (1958).
[4]) J. Malcolm, R. M. Noyes, *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 276g (1952).
[5]) W. Brackman, P. J. Smit, *Rec.Trav.chim.Pays-Bas*, 82, 757 (1963).

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Oxidarea hidrocarburilor, a aldehidelor etc., cu O_2, ce decurge prin lanţuri radicalice, este sensibil accelerată de ionii metalelor grele (Co^{++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}), scurtîndu-se apreciabil perioada de inducţie[1,2]). În acelaşi timp, scade randamentul de hidroperoxid în favoarea produşilor de oxidare superioară. Astfel :

$$ROOH + M^{++} \rightarrow RO\cdot + M^{+++} + OH^- \qquad (XXV, 2-14)$$

$$ROOH + M^{+++} \rightarrow ROO\cdot + M^{++} + H^+ \qquad (XXV, 2-15)$$

În realitate, aceste reacţii sînt mai complicate, în sensul că ionul metalic formează complecşi care se asociază cu OH^- în perechi de ioni[2,3]), încît reacţia (XXV, 2—14) trebuie scrisă mai corect :

$$ROOH + MY_2 \rightarrow Y_2MOH + RO\cdot \qquad (XXV, 2-16)$$

O categorie de reacţii care a fost bine descifrată este reducerea cu hidrogen molecular a ionului $Cr_2O_7^{--}$, MnO_4^-, IO_3^-, Ce^{++++} etc. în prezenţa ionilor de Ag^+, Cu^{++} şi Hg^{++} în soluţie apoasă. Reacţia este interesantă, întrucît după cum se ştie H_2 nu este un reducător puternic în soluţie. În prezenţa catalizatorului, molecula de H_2 în principiu poate fi scindată homolitic în doi atomi, ceea ce necesită o energie similară cu cea din gaz ($\sim$ 103 kcal), sau heterolitic, prin formarea ionului hidrură H^- şi protonului H^+ puternic hidrataţi, astfel că energia necesară pentru o astfel de scindare este mult mai mică ($\sim$ 33 kcal). Experienţa a arătat că scindarea homolitică este catalizată de suprafeţele metalice capabile să lege atomii de H. Calvin[4]) pentru prima oară presupune că sărurile cuproase acţionează drept catalizatori omogeni pentru reducerea Cu^{++} sau benzochinonei în soluţie de piridină. S-au găsit apoi şi alte reacţii de acelaşi gen în soluţie apoasă sau în amoniac.

Viteza de reducere s-a măsurat ca viteză de consumare a H_2 sau substratului şi s-a dovedit a fi independentă de concentraţia substratului, dar funcţie de presiunea hidrogenului, de concentraţia catalizatorului şi uneori de pH-ul soluţiei.

Cataliza în soluţie apoasă poate decurge fie cu scindarea homolitică a hidrogenului, fie heterolitică, ceea ce rezultă clar din reacţia de reducere a bicromatului cu ioni de Ag^+ drept catalizator[5]). Viteza de reacţie stabilită experimental are expresia :

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k_4[H_2][Ag^+]^2 + \frac{k_1k_3[H_2][Ag^+]^2}{k_3[Ag^+] + k_2[H^+]}. \qquad (XXV, 2-17)$$

Primul termen independent de pH pare a se datora scindării homolitice a moleculelor de hidrogen pentru a forma doi ioni AgH^+ într-un proces

---

[1]) E. T. Denisov, N. M. Emanuel, *Uspekhi Khim.*, **29**, 1409 (1960).
[2]) N. M. Emanuel, Z. K. Maizus, I. P. Skibida, *Angew.Chem.*, **81**, 91 (1969).
[3]) N. Uri, *Chem.Rev.*, **50**, 375 (1952).
[4]) M. Calvin, *Trans.Faraday Soc.*, **34**, 1181 (1938).
[5]) A. H. Wester, J. Halpern, *J.phys.Chem.*, **60**, 780 (1956) ; ibid., **61**, 1239, 1245 (1957).

trimolecular sau două etape succesive bimoleculare. Fiecare ion AgH^+ reacționează rapid cu bicromatul. Termenul al doilea din ecuația (XXV, 2—17) este dependent de pH și aparent trebuie să implice, mai multe etape, ca scindarea heterolitică a hidrogenului molecular într-o reacție reversibilă urmată de o etapă lentă determinantă de viteză:

$$Ag^+ + H_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AgH + H^+ \qquad \text{(XXV, 2—18)}$$

$$AgH + Ag^+ \xrightarrow{k_3} 2Ag + H^+ \text{ sau } (AgH^+ + Ag) \qquad \text{(XXV, 2—19)}$$

Acestor secvențe le urmează reacțiile dintre bicromat—substratul — și ionul de Ag^+ sau de AgH^+ (k_4).

Un argument plauzibil pentru preechilibrul din prima etapă îl constituie experimentele efectuate în apă îmbogățită în D_2O cînd se identifică prezența moleculelor de HD. Energetica procesului homolitic și heterolitic a fost studiată de Halpern[1,2]) cu ajutorul diagramelor de energie potențială prezentate în figura XXV—2.

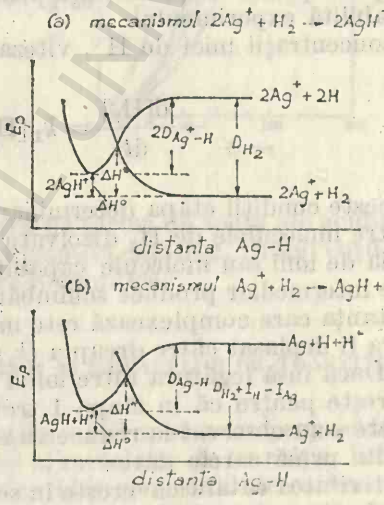


Fig. XXV — 2. Curbele de energie potențială pentru scindarea *a*) homolitică și *b*) heterolitică a hidrogenului molecular.

Astfel, în diagrama b) energia de ionizare a atomului de Ag, I_{Ag} este numeric egală cu afinitatea de electron a ionului de Ag^+. Energia de activare a etapei 1 determinată experimental (23 kcal) este mai mare decît a etapei 4, care este o reacție mai rapidă (14 kcal) dar există variații care se compensează în factorul preexponențial.

---

[1]) J. Halpern *Quart.Rev.* (*London*), **10**, 463 (1956).
[2]) A. J. Chalk, J. Halpern, A. C. Harkness, *J.Am.Chem.Soc.*, **31**, 5854 (1959).

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reducerea bicromatului se mai poate cataliza şi cu ioni de Cu^{++} şi cinetica studiată[1,2]), arată că hidrogenul molecular este scindat heterolitic. Viteza de reacţie scrisă în raport cu moleculele H_2 care se consumă, este aceeaşi indiferent dacă în sistem există sau nu substratul (bicromatul)[3]). Expresia stabilită experimental este :

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{k_1[H_2][Cu^{++}]^2}{[Cu^{++}](k_{-1}/k_2)[H^+]}. \qquad (XXV, 2-20)$$

Aceste date sugerează următorul mecanism de reacţie :

$$Cu^{++} + H_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Cu\,H^+ + H^+ \qquad (XXV, 2-21)$$

$$CuH^+ + Cu^{++} \xrightarrow{k_2} 2\,Cu^+ + H^+ \qquad (XXV, 2-22)$$

$$2Cu^+ + \text{substrat} \xrightarrow{\text{rapid}} 2\,Cu^{++} + \text{Produşi} \qquad (XXV, 2-23)$$

Aplicarea principiului staţionarităţii pentru intermediarul $Cu\,H^+$ justifică ecuaţia stabilită experimental.

La concentraţii mici de H^+, viteza de reacţie verifică ecuaţia :

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k_1[H_2][Cu^{++}]. \qquad (XXV, 2-24)$$

În aceste condiţii etapa determinantă de viteză este reacţia bimoleculară dintre moleculele de H_2 dizolvate şi Cu^{++}.

Adiţia de ioni sau molecule capabile să complexeze cu catalizatorul sau oricare intermediar produce schimbări semnificative în viteza reacţiei. Dacă substanţa care complexează este mult mai bazică decît apa, primul echilibru va fi deplasat către dreapta (k_1), astfel că va creşte concentraţia de CuH^+. Dacă însă legătura între ionul metalic şi ligand este puternică, k_1 va descreşte pentru că în etapa 1 trebuie ruptă o legătură puternică. Aceste efecte s-au observat la reducerea catalizată a bicromatului cu ioni de cupru din următoarele date :

I) activitatea catalitică creşte în seria : apă, clorură, sulfat, acetat, propionat, butirat, care este şi ordinea creşterii bazicităţii anionilor ;

II) reacţia este inhibată de către agenţi puternic complexanţi cum este ionul glicinat sau molecula de etilendiamină.

Activarea omogenă a hidrogenului a fost studiată şi în solvenţi neapoşi, în special în solvenţi inerţi şi bazici. În solvenţii inerţi ca hidrocarburile sau acizii cu lanţ lung, se pare că sărurile neionizate reacţionează

---

[1]) J. Halpern, E. R. MacGregor, E. Peters, *J.phys.Chem.*, **60**, 1455 (1956).

[2]) E. Peters, J. Halpern, *J.phys.Chem.*, **59**, 793 (1955).

[3]) E. R. MacGregor, J. Halpern, *Trans.Am.Inst.min.metall.petrol. Engrs.*, 212, 244 (1958).

BCU TEMPUS UNIVERSITY LIBRARY

cu hidrogenul într-o etapă determinantă de viteză pentru producerea scindării heterolitice. Spre exemplu, sărurile cuprice pot fi reduse de hidrogen cu catalizatori cuproși sau cuprici:

$$-\frac{dH_2}{dt} = k_1[H_2][CuA_2] + k_2[H_2][CuA]. \quad (XXV, 2-25)$$

Sarea cuproasă este însă mult mai eficace, astfel că de îndată ce ea apare în sistem prin reducerea sării cuprice, reacția prezintă autocataliză; reducerea nu trebuie să meargă dincolo de etapa cuproasă, cum rezultă din figura XXV—3.

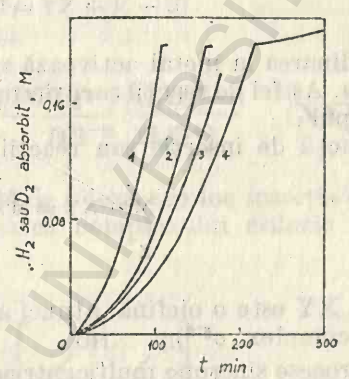


Fig. XXV—3.— Autocataliza la reducerea heptanoatului cupric la 145°C în diverși solvenți: *1*) difenil, *2*) acid heptanoic, *3*) octodecan, *4*) acid heptanoic îmbogățit în D_2.

În solvenții acizi la adăugarea de săruri de sodiu ale acidului se pare că se formează complecși superiori inactivi catalitic. În solvenții bazici este posibil ca să aibă loc și o scindare homolitică.

3. CATALIZA PRIN COMPLECȘI AI METALELOR DE TRANZIȚIE

În această clasă intră reacțiile substratelor cu proprietăți π acceptoare, catalizate de ionii complecși ai metalelor de tranziție. Este vorba de reacțiile olefinelor și acetilenelor cu hidrogen, oxid de carbon, apă și alți reactanți nucleofili, izomerizarea, oligomerizarea, polimerizarea olefinelor la presiune scăzută, dar și reacțiile alcoolilor cu CO, reacțiile de fixare a azotului etc. Unele dintre aceste procese au mare importanță tehnică, încît domeniul este foarte mult investigat.

Mecanismul reacțiilor catalizate de complecși arată unele corelări care au fost analizate într-o serie de lucrări[1-3]. O astfel de reacție presupune coordinarea reactanților la metal care se poate realiza:

---

[1]) J. P. Collman, *Accounts Chem.Res.*, **1**, 136 (1968).
[2]) W. Strohmeier, *Structure and Boding*, **5**, 96 (1968).
[3]) R. Ugo, *Chim. e Ind.* (*Milano*), **51**, 1319 (1969).

a) printr-o simplă adiție coordinativă, cînd metalul este coordinativ nesaturat :

$$M + XY \rightleftharpoons M - XY \qquad (XXV, 3-1)$$

b) prin adiție oxidativă[1,2])

$$M + XY \rightleftharpoons M\begin{<}{X \atop Y} \qquad (XXV, 3-2)$$

c) prin schimb de liganzi, în special cînd metalul este coordinativ saturat :

$$L - M + XY \rightleftharpoons L + M - XY \qquad (XXV, 3-3)$$

Coordinarea la metal activează reactanții și face posibile reacții noi ale acestora. Astfel de reacții care decurg în sfera de coordinare a metalului sînt de tipul :

I) reacții de inserție sau reacții cu transfer[3,4]) :

$$\begin{matrix} M - XY \rightleftharpoons M - XY - Z \\ | \\ Z \end{matrix} \qquad (XXV, 3-4)$$

Dacă XY este o olefină, atunci are loc transformarea unui complex π într-un complex σ[5,6]) ;

II) procese sincrone multicentrice din care rezultă[7]) grupări de legături în liganzi neutri, ca de ex :

$$\begin{matrix} W & & Y \\ \| & \rightarrow M \leftarrow & \| \\ X & & Z \end{matrix} \rightleftharpoons M + W = Y + X = Z \qquad (XXV, 3-5)$$

sau

$$\begin{matrix} W & & Y & & W-\!\!- Y \\ \| & \rightarrow M \leftarrow & \| & \rightleftharpoons M + & | \quad | \\ X & & Z & & X-\!\!- Z \end{matrix} \qquad (XXV, 3-6)$$

În cele ce urmează, vom exemplifica prin cîteva cazuri concrete, reacții de cataliză omogenă care au fost mai bine studiate, încît s-au putut trage o serie de concluzii utile privitoare la mecanismul de reacție. Astfel este reacția de oxidare în prezență de clorură de Pd(II) a etilenei la acetal-

---

[1]) J. P. Collman, W. R. Roper, *Adv. organometallic Chem.*, **7**, 53 (1968).
[2]) W. Strohmeier, *Fortschr.chem.Forsch.*, **10**, 306 (1968).
[3]) R. F. Heck, *Adv.Chem.Ser.*, **49**, 181 (1965).
[4]) M. F. Lappert, B. Prokai *Adv.organometallic .Chem.*, **5**, 225 (1967).
[5]) M. F. Lappert, G. W. Parshall, J. J. Mrowca, *Adv. organometallic Chem.*, **5**, 225 (1967).
[6]) M. Tsutsui, M. Hancock, J. Ariyoshi, M. N. Levy, *Angew.Chem.*, **81**, 453 (1969).
[7]) G. N. Schrauzer, *Angew.Chem.*, **76**, 28 (1964) ; *Adv.Catalysis*, **18**, 373 (1968) ; E.D. Mango, ibid., **20**, 291 (1969).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dehidă[1-3]) în apă pentru care rezultatele studiilor de cinetică, asociate cu cele de la trasori cu izotopi şi cu efectele de izotopi sînt în concordanţă cu următorul mecanism :

$$PdCl_4^{--} + C_2H_4 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} PdCl_3(C_2H_4)^- + Cl^- \qquad (XXV, 3-7)$$

$$PdCl_3(C_2H_4)^- + H_2O \rightleftharpoons PdCl_2(H_2O)(C_2H_4) + Cl^- \qquad (XXV, 3-8)$$

$$PdCl_2(H_2O)(C_2H_4) + H_2O \rightleftharpoons PdCl_2(OH)(C_2H_4)^- + H_3O^+ \qquad (XXV, 3-9)$$

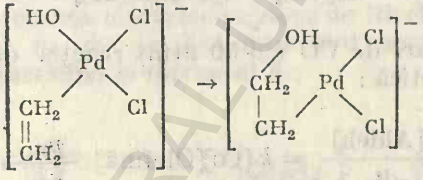
$$PdCl_2(OH)(Cl_2H_4)^- \rightarrow HOCH_2CH_2 - PdCl_2^- \qquad (XXV, 3-10)$$

$$HOCH_2CH_2 - PdCl_2^- \rightarrow CH_3CHO + Pd^\circ + 2Cl^- + H^+ \qquad (XXV, 3-11)$$

pentru care s-a găsit ecuaţia cinetică :

$$-\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k\,\frac{K_1[PdCl_4^{--}]\,[C_2H_4]}{[Cl^-]^2\,[H_3O^+]}. \qquad (XXV, 3-12)$$

În etapa (XXV, 3—10) determinantă de viteză are loc inserţia etilenei la legătura HO—Pd şi deci, transformarea complexului etilenic π într-un complex σ, de tipul :



Această etapă este precedată deci de trei procese de echilibru dintre care (XXV, 3—7) şi (XXV, 3—8) inhibă reacţia prin ionul Cl^-, iar (XXV, 3—9) o inhibă prin ionul H_3O^+.

După cum se vede din mecanismul propus, rezultă că de fapt aceasta nu este o reacţie catalitică în adevăratul înţeles al cuvîntului, deoarece ionul Pd^{++} se reduce la Pd^0. Dar, întrucît metalul se reoxidează cu transportori de oxigen (Cu(II) sau chinone), reacţia pe ansamblu poate fi condusă catalitic :

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd^0 + 2HCl$$

$$Pd^0 + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

$$2CuCl + 2HCl + 1/2\ O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

$$C_2H_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3CHO$$

[1]) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew.Chem.*, **74**, 93 (1962).
[2]) E. W. Stern, *Catalysis Rev.*, **1**, 73 (1967).
[3]) F. R. Hartley, *Chem Rev.*, **69**, 799 (1969).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aşadar, în prezenţa oxigenului şi clorurii cuprice este împiedicată reducerea Pd (II), astfel că se stabileşte un ciclu catalitic omogen în care $PdCl_4^{=}$ şi $CuCl_2$ servesc drept catalizatori pentru reacţia :

$$CH_2 = CH_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3CHO$$

Şi alte olefine s-au dovedit a reacţiona după un mecanism catalitic similar.

În unele reacţii, se pot aditiona oxidativ la olefine şi alţi nucleofili, în afară de H_2O, ca de ex : CH_3COOH la acetatul de vinil şi diacetatul de viniliden[1]), alcooli la eterul vinilic şi acetalen[2,3]) şi amine primare la amine secundare[3]).

O reacţie mult studiată este a olefinelor cu oxidul de carbon şi H_2O în prezenţa sărurilor de cobalt sau chiar a cobaltului metalic la temperaturi şi presiuni înalte, cu formare de aldehide :

$$RCH = CH_2 + CO + H_2 \rightarrow RCH_2CH_2CHO$$

De fapt, catalizatorul propriu acestei reacţii este complexul carbonilic de cobalt, care se formează în sistem din Co, CO şi H_2 în condiţiile de reacţie :

$$2Co + 8\,CO \rightleftharpoons Co_2(CO)_8 \qquad (XXV, 3—13)$$

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_4 \qquad (XXV, 3—14)$$

La presiuni mari de CO (> 50 atm) reacţia decurge după următoarea ecuaţie cinetică :

$$\frac{d[\text{Aldeh}]}{dt} = k\,[\text{Co}][\text{Olefină}]\,\frac{p_{H_2}}{p_{CO}}, \qquad (XXV, 3—15)$$

ceea ce arată că lucrîndu-se la un anumit raport de presiuni parţiale, viteza de reacţie este independentă de presiunea totală. Viteza de reacţie este în concordanţă cu un mecanism care se bazează în special pe rezultatele obţinute de la transformările cantităţilor stoechiometrice de complex cobalt carbonilic cu H_2 şi olefină, după cum urmează :

$$HCo(CO)_4 \rightleftharpoons HCo(CO)_3 + CO \qquad (XXV, 3—16)$$

$$RCH = CH_2 + HCo(CO)_3 \rightleftharpoons HCo(RCH = CH_2)(CO)_3 \rightleftharpoons RCH_2 - CH_2 - Co(CO)_3$$
$$(XXV, 3—17)$$

$$RCH_2 - CH_2 - Co(CO)_3 + CO \rightleftharpoons RCH_2 - CH_2 - Co(CO)_4 \rightleftharpoons RCH_2 - CH_2 - CO - Co(CO)_3$$
$$(XXV, 3—18)$$

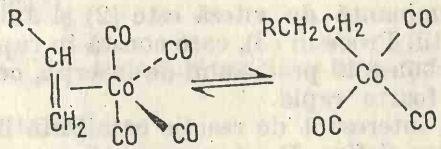
$$RCH_2 - CH_2 - CO - Co(CO)_3 + H_2 \rightarrow RCH_2 - CH_2 - CHO + HCo(CO)_3 \quad (XXV, 3—19)$$

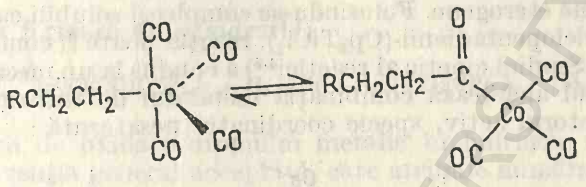
---

[1]) I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, *Izvest.Akad.Nauk SSSR, Ser.Chim.*, 759 (1965).
[2]) I. I. Moiseev, M. N. Vergaftik, UdSSR-Patent 137508 (1960).
[3]) E. W. Stern, M. L. Spector, *Proc.Chem.Soc.* (*London*), 370 (1961).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

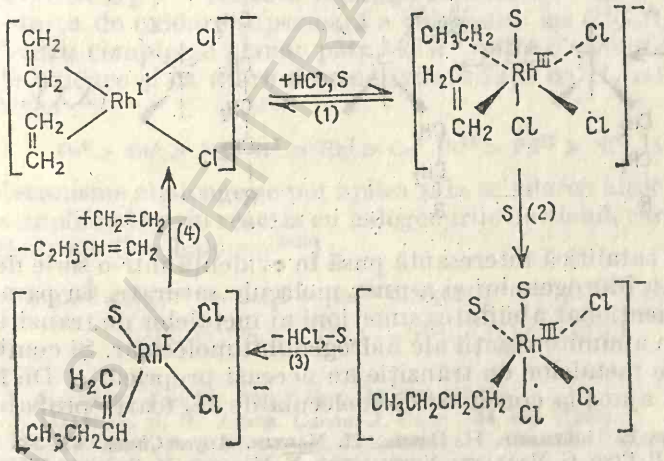
Etapa (XXV, 3—17) constă din nou într-o transformare a unui complex π olefino-cobaltic într-un complex σ, iar prin procesul (XXV, 3—18) are loc inserţia de CO la o legătură C—Co :





În afară de cobalt şi alte metale mai pot fi utilizate drept catalizatori în reacţii de acest tip (Fe, Rh, Ru), combinaţiile de Rh dovedindu-se deosebit de active.

O altă categorie de reacţii de cataliză omogenă prin complecşi sînt cele de dimerizare. Un exemplu de acest fel îl constituie dimerizarea etilenei la butenă în prezenţa clorurii complexe de Rh (III)[1,2]. Reacţia a fost efectuată în etanol şi datele obţinute sînt susţinute de următorul mecanism, la care participă şi solventul S :



(XXV, 3—20)

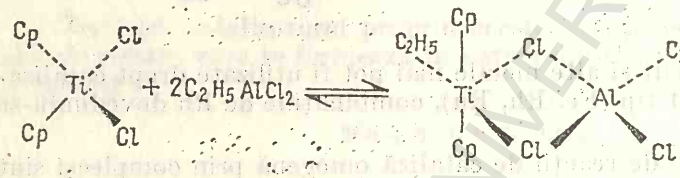
[1]) T. L. Alderson, E. L. Jenner, R. V. Lindsay, *J.Am.Chem.Soc.*, **87**, 5638 (1965).
[2]) R. Cramer, *J.Am.Chem.Soc.*, **87**, 4717 (1965).

Ecuaţia cinetică stabilită experimental este :

$$-\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k[Rh][H^+][C_2H_4] \qquad (XXV, 3-21)$$

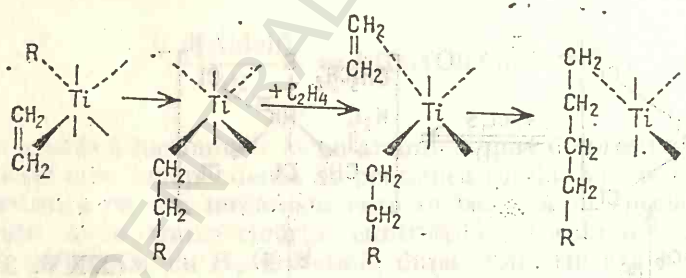
Etapa determinantă de viteză este (2) şi anume, inserţia etilenei la legătura Rh-butil. Procesul (3), care constă în ruperea hidrogenului de la un atom de carbon β al produsului de inserţie, cu formarea dimerului olefinei, decurge foarte rapid.

Un exemplu interesant de reacţie catalizată îl oferă polimerizarea etilenei ca şi a altor olefine. După cum se ştie, amestecul de catalizatori de săruri ale metalelor de tranziţie şi alchilaţii de aluminiu (Ziegler)[1]) sînt de fapt sisteme eterogene. Folosindu-se complecşi solubili ca de ex. clorura de titan bis-ciclopentadienil-(Cp_2TiCl_2), reacţia poate fi condusă şi în fază omogenă[2,3]). Studiul cinetic al reacţiei[4,5]) a condus la un mecanism prin care alchilaluminiul alchilează combinaţia metalului de tranziţie şi formează cu el catalizatorul activ, specie coordinativ nesaturată :



(XXV, 3—22)

În poziţiile de coordinare neocupate poate fi adiţionată o moleculă de etilenă şi apoi este transferată la legătura alchil-titan. Următoarele reacţii de adiţie şi inserţie conduc la apariţia moleculei de polietilenă :



(XXV, 3—23)

O acţiune catalitică interesantă pusă în evidenţă într-o serie de reacţii este activarea hidrogenului şi a unor molecule saturate. În paragraful precedent s-a menţionat abilitatea unor ioni ai metalelor de tranziţie de a cataliza omogen anumite reacţii ale hidrogenului molecular. Şi combinaţiile complexe ale metalelor de tranziţie au aceeaşi proprietate. De fapt şi în acest caz s-a ajuns la concluzia că molecula de H_2 foarte probabil este

[1]) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew.Chem.*, **67**, 541 (1955).
[2]) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, V. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, *Chim. e Ind (Milano)*, **39**, 19 (1957); G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J.Am.Chem.Soc.*, **79**, 2975 (1957).
[3]) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J.Am.Chem.Soc.*, **79**, 5073 (1957); **81**, 81 (1959).
[4]) J. C. W. Chien, *J.Am.Chem.Soc.*, **81**, 86 (1959).
[5]) G. Henrici-Olive, S. Olivé, *Angew.Chem.*, **71**, 764 (1967).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

scindată de catalizator cu formarea unui hidrido complex reactiv, al metalului de tranziţie respectiv. S-au deosebit trei mecanisme care pot avea loc[1]) şi anume:

I) scindarea heterolitică[2])

$$Ru^{III}Cl_6^{---} + H_2 \rightleftharpoons Ru^{III}HCl_5^{---} + H^+ + Cl^- \qquad (XXV, 3-24)$$

II) scindarea homolitică[3-6])

$$2\,Co^{II}(CN)_5^{---} + H_2 \rightleftharpoons 2\,Co^{III}H(CN)_5^{---} \qquad (XXV, 3-25)$$

III) inserţie cu formare de dihidruri[7])

$$Ir^{I}Cl(CO)(PPh_3)_2 + H_2 \rightleftharpoons Ir^{III}H_2Cl(CO)(PPh_3)_2 \qquad (XXV, 3-26)$$

Atribuirea stării de oxidare atomului metalic în hidrurile complexe se bazează pe convenţia general acceptată, care atribuie numărul de oxidare −1 ligandului hidrură.

Mecanismul I care este foarte frecvent, implică un proces de substituţie (înlocuirea ligandului clorură cu hidrura derivată de la H_2) fără schimbarea stării de oxidare a metalului. În această situaţie reactivitatea este dictată de labilitatea la substituţie a complexului, stabilitatea hidrurii formate ca şi de prezenţa unei baze potrivite (care poate fi solventul sau chiar ligandul dislocat) pentru stabilizarea protonului eliberat[7]).

Mecanismele II şi III au loc cu oxidarea metalului din complex şi reactivitatea lui este legată de susceptibilitatea acestuia la oxidare. Astfel, reactivitatea mare a lui $[Co(CN)_5]^{---}$ faţă de H_2, comparativ cu a complexului $[Co(CNCH_3)]^{++}$, reflectă tendinţa ionului CN^- de a stabiliza preferenţial starea de oxidare superioară a cobaltului iar $CNCH_3$ pe cea inferioară. Pentru complecşii planar pătratici d^8 ordinea aşteptată pentru tendinţa de oxidare şi ca atare de reactivitate faţă de H_2 este aproximativ următoarea:

$$Os^0 > Ru^0 > Fe^0,\ Ir^I > Rh^I > Co^I,\ Pt^{II} > Pd^{II} \gg Ni^{II},\ Au^{III}$$

Mecanisme analoage se pot aplica şi la scindarea altor molecule saturate, exemplificate prin reacţia cu halogenurile de alchil, care implică ruperea legăturilor C — halogen[8-10]):

$$2\,[Co^{II}(CN)_5]^{---} + CH_3I \rightarrow [Co^{III}(CN)_5CH_3]^{---} + [Co^{III}(CN)_5I]^{---}$$

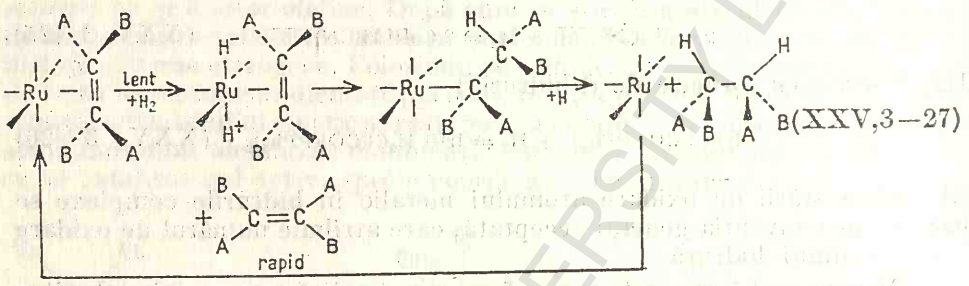
$$Ir^{I}I(CO)(PPh_3)_2 + CH_3I \rightarrow Ir^{III}I_2(CH_3)(CO)(PPh_3)_2$$

---

[1]) J. Halpern, *Ann.Rev.Phys.Chem.*, **16**, 103 (1965).
[2]) J. Halpern, B. R. James, *Canad. J. Chem.*, **44**, 671 (1966).
[3]) M. G. Burnet, P. J. Connolly, C. Keinball, *J.Chem.Soc.* (A), 800 (1967).
[4]) B. De Vries, *J. Catalysis*, **1**, 489 (1962).
[5]) N. K. King, M. E. Wienfield, *J.Am.Chem.Soc.*, **83**, 3366 (1961).
[6]) J. Kwiatek, I. L. Mador, J. K. Seyler, *Adv.Chem.Ser.*, **37**, 201 (1963).
[7]) J. Halpern, *Adv. Chem. Ser.*, **70**, 8 (1968).
[8]) J. Halpern, J. P. Maher, *J.Am.Chem.Soc.*, **86**, 2311 (1964); ibid., **87**, 5361(1965).
[9]) R. F. Heck, *J.Am.Chem.Soc.*, **86**, 2796 (1964).
[10]) J. Kwiatek, *J. Organometallic. Chem.*, **3**, 421 (1965).

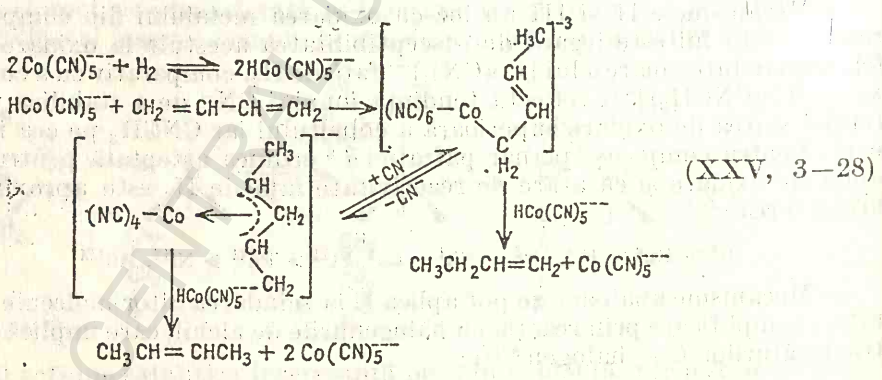
Cîteva exemple concrete de reacţii de hidrogenare catalitică a compuşilor olefinici se bazează de asemenea pe cele trei mecanisme mai înainte prezentate:

I. Reacţia de cataliză omogenă a hidrogenării acidului fumaric în soluţie apoasă de către clorura de Ru(II) implică scindarea heterolitică de H_2 de către complexul Ru^{II} — olefină ca etapă determinantă de viteză[1]:



(XXV,3—27)

II. Hidrogenarea catalitică a butadienei catalizată cu $Co(CN)_5^{---}$ în soluţie apoasă, decurge probabil după următorul mecanism:



(XXV, 3—28)

Existenţa echilibrului dependent de CN^- între intermediarii de alil σ şi π explică observaţia că hidrogenarea efectuată la concentraţii mari în CN^- conduce predominant la 1-butenă pe cînd la concentraţii mici în CN^- la *trans*-2-butenă.

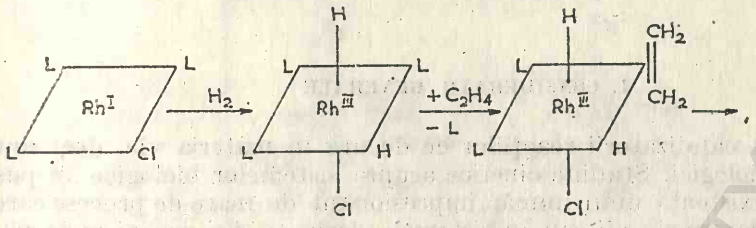
O reacţie cu mecanism asemănător este cea dintre $HMn(CO)_5$ (izoelectronic cu $[HCo(CN)_5]^{---}$) şi butadienă.

---

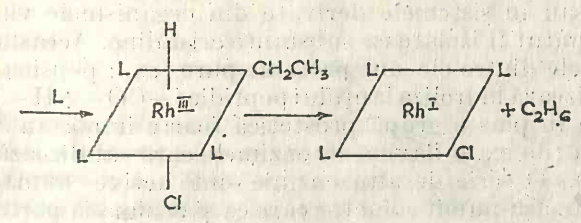
[1] J. Halpern, J. F. Harrod, B. R. James, *J.Am.Chem.Soc.*, **38**, 5150 (1966).

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III. Cataliza omogenă a hidrogenării etilenei ca și a altor olefine de către clorura tris-trifenilfosfina de rhodiu a fost descoperită de Wilkinson și colab. [1]) și implică probabil o dihidrură intermediară:



(XXV,3—29)



în care L este PPh_3 sau solventul.

[1]) J. A. Osborne, J. F. Young, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1**, 711 (1966).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXVI

REACȚII CATALIZATE DE ENZIME

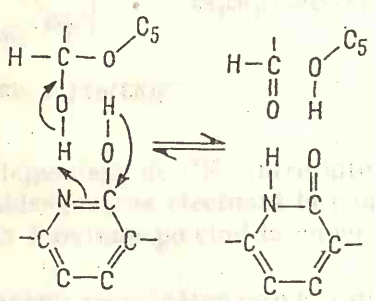
1. CONSIDERAȚII GENERALE

Enzimele sînt catalizatorii reacțiilor ce decurg în materia vie, deci sînt catalizatori biologici. Studiile cinetice asupra sistemelor biologice au pus în evidență existența unui număr impresionant de mare de procese care decurg în organismele vii sau în sistemele derivate din organismele vii.

O serie de enzime au putut fi izolate ca substanțe cristaline. Aceasta a permis să se vadă[1]) că unele dintre ele sînt proteine pure (ex. : pepsina, enzima protolitică care catalizează hidroliza lanțului peptidic (—CO—NH—) din proteine). Altele conțin în plus o grupă prostetică foarte importantă pentru activitatea catalitică (de ex. o flavină în enzimele care catalizează reacțiile de oxido-reducere). O serie de alte enzime sînt active numai dacă este prezent în plus și un așa-numit cofactor care ca și enzima ia parte la reacția catalizată fără a fi distrus. El poate fi un ion anorganic cînd se numește activator sau poate fi o moleculă organică complexă cunoscută sub denumirea de coenzimă. Cofactorul apare astfel funcționînd ca o grupă prostetică, care disociază mai ușor decît enzima.

Enzima în ansamblul ei trebuie deci privită ca prezentînd un centru activ la care decurge reacția catalitică. Fiecare centru activ este polifuncțional în sensul că, anumite părți ale sale pot ține substratul într-o poziție prielnică pentru ca alte părți să producă modificările legăturii chimice a substratului, activînd-o, astfel ca reacția să fie catalizată.

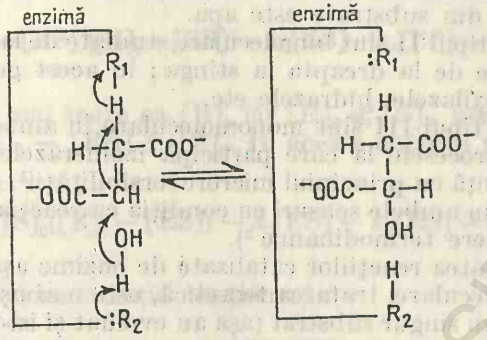
Cataliza polifuncțională a fost sugerată de Swain și Brown[2]) și explicată (vezi cap. XXIII) prin abilitatea 2-hidroxipiridinei de a cataliza mutarotația glucozei cu cîteva ordine de mărime mai mult decît amestecul de fenol și piridină, conform schemei :



[1]) P. G. Ashmore, „Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions", London, 1963, p. 74.

[2]) C. G. Swain, J. F. Brown, *J.Am.Chem.Soc.*, **74**, 2534, 2538 (1952).

Extinderea acestui principiu la o reacție enzimatică este ilustrată mai jos pentru mecanismul reacției catalizată de fumarază :



Conceptul de centru activ, explică una dintre cele mai importante proprietăți ale enzimelor catalizatoare și anume, o foarte mare specificitate. Enzimele sînt specifice pentru anumite tipuri de reacție, ca de exemplu, hidroliza anumitor legături (sau transferul anumitor grupări), fiind specifică pentru un număr mare de substrate care posedă acele legături. Uneori, specificitatea este absolută ca în cazul ureazei, prima enzimă izolată din plante sub formă cristalină, care catalizează numai hidroliza ureei :

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{\text{ureaza}} CO_2 + 2NH_3 \qquad \text{(XXVI, 1—1)}$$

De aceea, definiția lui Dixon și Webb[1]) pentru enzimă ca „o proteină cu proprietăți catalitice datorită puterii ei de activare specifică", este foarte potrivită.

Dificultatea cea mare a studiilor privind reacțiile enzimatice constă în necunoașterea exactă a structurii enzimelor. De aceea, se procedează oarecum invers, de a trage anumite concluzii privind structura acestora din comportarea lor cinetică.

Eficiența catalitică a enzimei poate fi apreciată în situația în care reacția este catalizată și de agenți chimici. În general, enzimele se arată a fi mult mai eficiente decît orice catalizator de reacție omogenă neinlănțuită. Activitatea lor se exprimă prin așa-numitul „turnover number", care arată numărul de molecule substrat transformate în produs pe minut, de către o moleculă de enzimă care acționează în condiții optime ; de asemenea, și constanta de viteză poate servi în a aprecia cantitativ activitatea enzimei. Astfel, ureaza este de 10^{14} ori mai eficace decît ionul de hidrogen în hidroliza ureei, iar catalaza de 10^6 ori mai activă decît ionul feros la descompunerea apei oxigenate.

Reacțiile enzimatice pot fi împărțite în trei mari categorii, funcție de numărul de substrate implicate în reacție. Conform acestui criteriu deosebim :

$$A + B \overset{E}{\rightleftharpoons} C + D \qquad \text{tip I}$$

$$A + B \overset{E}{\rightleftharpoons} C \qquad \text{tip II}$$

$$A \overset{E}{\rightleftharpoons} B \qquad \text{tip III}$$

[1]) M. Dixon, E. C. Webb, „Enzymes", London, cap. V, 1958.

Reacţiile de tipul I sînt cele mai numeroase şi includ pe cele catalizate de enzimele hidrolitice, transferazele şi oxi-reductazele. Aceste reacţii sînt de obicei bimoleculare (făcînd abstracţie de enzimă) şi pseudomoleculare dacă unul din substrate este apa.

Reacţiile de tipul II sînt bimoleculare studiate de la stînga la dreapta şi monomoleculare de la dreapta la stînga; în acest gen de reacţii sînt implicate decarboxilazele, hidrazele etc.

Reacţiile de tipul III sînt monomoleculare în ambele direcţii şi sînt reprezentate de procesele la care participă izomerazele, racemazele etc.

În concordanţă cu principiul microreversibilităţii[1]) enzima trebuie să catalizeze reacţia în ambele sensuri cu condiţia ca reacţia să fie reversibilă din punct de vedere termodinamic[2]).

Deşi majoritatea reacţiilor catalizate de enzime aşa cum s-a arătat mai sus sînt bimoleculare, tratarea teoretică, este mai uşoară pentru reacţiile care implică un singur substrat (aşa au evoluat şi istoriceşte lucrurile). De fapt, legile deduse pentru această categorie de reacţii pot fi extinse şi pentru reacţiile hidrolitice la care reactantul H_2O se găseşte într-un mare exces şi deci, efectul său asupra vitezei de reacţie este neglijabil.

Cele mai multe enzime, cum s-a menţionat mai înainte, sînt catalizatori extrem de eficienţi, astfel că studiile de cinetică se efectuează în prezenţa unei concentraţii foarte mici de enzimă, comparativ cu a speciilor implicate în reacţia totală. Ca rezultat cinetica este investigată în condiţii de staţionaritate cînd însă, nu prea este posibil a se detecta intermediarii în cursul reacţiei şi a obţine informaţii despre structura acestora.

2. CINETICA STĂRII STAŢIONARE

2.1. REACŢII ENZIMATICE CU UN SINGUR SUBSTRAT

Schema de reacţie pentru acest caz este următoarea:

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \qquad \text{(XXVI, 2—1)}$$

$$ES \xrightarrow{k_3} E + P \qquad \text{(XXVI, 2—2)}$$

Prima tratare teoretică sistematică a acestui caz se datoreşte lui Michaelis şi Menten[3]), ulterior dezvoltată pentru starea staţionară de Briggs şi Haldane[4]). Aplicînd principiul staţionarităţii pentru intermediarul enzimă-substrat, rezultă:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0 \qquad \text{(XXVI, 2—3)}$$

---

[1]) E. D. Eastman, G. K. Rollefson, „Physical Chemistry", New York 1947, p. 396.
[2]) R. A. Alberty, F. F. Nord, ed., "Advances in Enzymology", vol. XVII, New York 1956, p. 34.
[3]) L. Michaelis, M. L. Menten, *Biochem.Z.*, **49**, 333 (1913).
[4]) G. E. Briggs, J. B. S. Haldane, *Biochem. J.*, **19**, 338 (1925).

Cum: $[E] = [E]_0 - [ES]$ și $[S] = [S]_0 - [ES]$, expresia (XXVI, 2—3) se poate scrie funcție de concentrațiile inițiale:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1([E]_0 - [ES])([S]_0 - [ES]) - k_2[ES] - k_3[ES] = 0, \quad \text{(XXVI, 2—4)}$$

[ES] nu poate fi mai mare ca $[E]_0$ iar $[E]_0 \ll [S]_0$, astfel că în expresia (XXVI, 2—4) $[S]_0 - [ES] \simeq [S]_0$. În aceste condiții se obține:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S]_0([E]_0 - [ES]) - k_2[ES] - k_3[ES] = 0\ , \quad \text{(XXVI, 2—5)}$$

de unde rezultă concentrația staționară:

$$[ES] = \frac{k_1[S]_0[E]_0}{k_2 + k_3 + k_1[S]_0}\ . \quad \text{(XXVI, 2—6)}$$

Viteza pentru formarea produsului de reacție este funcție numai de concentrațiile inițiale respective, după cum urmează:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[ES] = \frac{k_1k_3[S]_0[E]_0}{k_2 + k_3 + k_1[S]_0} = v_0 \quad \text{(XXVI, 2—7)}$$

relație din care se vede că „viteza inițială" este proporțională cu concentrația enzimei $[E]_0$, atunci cînd concentrația inițială a substratului se păstrează constantă. Dacă însă se menține constantă concentrația enzimei și se variază aceea a substratului, viteza inițială este proporțională cu concentrația inițială a substratului cu condiția ca aceasta să fie suficient de mică; pentru concentrații mai mari viteza crește tinzînd către o valoare maximă care rezultă din expresia (XXVI, 2—7):

$$v_{max} = k_3[E]_0\ , \quad \text{(XXVI, 2—8)}$$

încît k_3 poate fi evaluat din valoare v_{max} și concentrația inițială a enzimei. Viteza inițială se mai poate scrie:

$$v = \frac{k_1[S]_0v_{max}}{k_2 + k_3 + k_1[S]_0} \text{ sau încă:}$$

$$v = \frac{v_{max}}{\frac{k_2 + k_3}{k_1[S]_0} + 1} = \frac{v_{max}}{\frac{K}{[S]_0} + 1}\ , \quad \text{(XXVI, 2—9)}$$

în care constanta $K = (k_2 + k_3)/k_1$, are dimensiuni de concentrație, fiind numeric egală cu valoarea concentrației inițiale a substratului pentru care viteza inițială este jumătate din viteza maximă, v_{max}. Această comportare

este arătată în figura XXVI-1. Din exemplul considerat[1]) se vede că la concentrații mici ale substratului viteza urmează o lege cinetică de ordinul I, în timp ce la concentrații mari ale acestuia, o lege de ordinul zero.

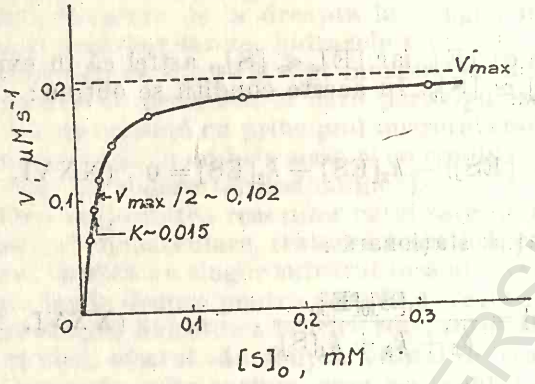


Fig. XXVI—1.— Variația vitezei de reacție cu concentrația substratului, obținută la hidroliza de ATP catalizată de miozină.

Relația (XXVI, 2—9) poate fi valorificată prin reciproca ei propusă de Lineweaver — Burk[2]) :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K}{v_{max}[S]_0}, \qquad \text{(XXVI, 2—10)}$$

căci prin reprezentarea grafică $1/v$ funcție de $1/[S]_0$, din ordonata la origine rezultă $1/v_{max}$ și din pantă K/v_{max}; deci se poate evalua grafic K așa cum se vede în figura XXVI—2.

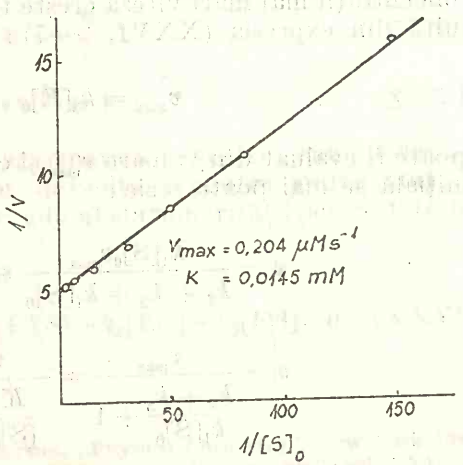


Fig. XXVI—2.— Reprezentarea Lineweaver — Burk cu datele din fig. XXVI—1.

[1]) L. Quellet, K. J. Laidler, M. F. Morales, *Arch.Biochem.Biophys.*, **39**, 37 (1952).
[2]) H. Lineweaver, D. Burk, *J.Am.Chem.Soc.*, **56**, 658 (1934).

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

Relația (XXVI, 2—10) se mai poate transcrie:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}}\left(1 + \frac{K}{[S]_0}\right); \quad v_{max} = v + \frac{Kv}{[S]_0}$$

sau încă

$$v = v_{max} - \frac{Kv}{[S]_0}, \qquad \text{(XXVI, 2—11)}$$

care reprezentată în sistemul v funcție de $v/[S]_0$ cunoscut ca reprezentarea lui Eadie[1]) conduce la o dreaptă cu pantă negativă, din a cărei ordonată la origine se găsește v_{max}, iar din pantă constanta K; ea are avantajul de a depărta punctele aglomerate în prima porțiune a reprezentării din figura XXVI—2 și a determina pe v_{max} și K în mod separat.

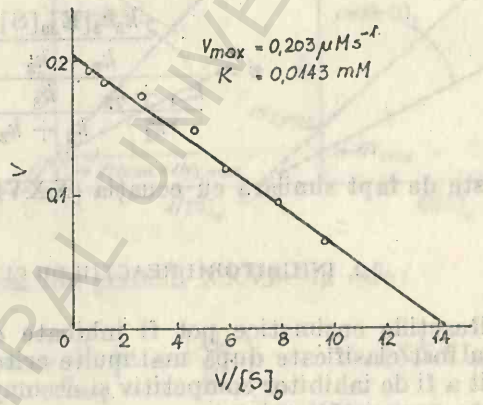


Fig. XXVI—3.— Reprezentarea Eadie cu datele din fig. XXVI—1.

Cu astfel de determinări rezultate din starea de staționaritate nu se pot însă evalua direct constantele k_1 și k_2, adică ale procesului de formare al complexului enzimă-substrat ES, care ar procura informații cinetice suplimentare cu privire la intimitatea mecanismului de reacție.

Dacă se presupune însă că viteza de rupere a intermediarului pentru formarea produsului final (k_3[ES]) este foarte lentă comparativ cu reintoarcerea lui la starea inițială (k_2[ES]), în ecuația (XXVI, 2—9) se neglijează k_3 comparativ cu k_2 și se obține:

$$v = \frac{k_1 k_3 [S]_0 [E]_0}{k_2 + k_1 [S]_0} = \frac{k_3 [E]_0}{\frac{k_2}{k_1 [S]_0} + 1} \qquad \text{(XXVI, 2—12)}$$

[1]) G. S. Eadie, *J.Biol.Chem.*, **146**, 85 (1942).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau încă:

$$v = \frac{k_3[E]_0}{1 + K_M/[S]_0} = \frac{v_{max}}{1 + K_M/[S]_0}, \qquad \text{(XXVI, 2—13)}$$

în care K_M numită constanta lui Michaelis este constanta de disociere a complexului ES. Din variaţia lui K_M cu temperatura se pot obţine informaţii cu privire la stabilitatea complexului, iar din valoarea lui k_3, asupra reactivităţii sale, pentru a le raporta la compoziţia chimică şi eventual la structura sa. Numai simpla verificare a ecuaţiei (XXVI, 2—13) nu poate însă stabili mecanismul de reacţie, căci şi o reacţie cu un mecanism mai complex decît cel considerat poate conduce la o cinetică de acelaşi tip. Astfel, pentru secvenţa cu doi intermediari:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} ES' \xrightarrow{k_3} E + P$$

dacă se aplică principiul staţionarităţii, abordînd aceeaşi tratare ca mai înainte se ajunge la expresia vitezei:

$$v = \frac{\dfrac{k_2 k_3 [E]_0 [S]}{k_2 + k_3}}{\dfrac{k_{-1} + k_2}{k_1} \dfrac{k_3}{k_2 + k_3} [S]},$$

care este de fapt similară cu ecuaţia (XXVI, 2—13).

2.2. INHIBITORII REACŢIILOR CU UN SINGUR SUBSTRAT

Reacţiile enzimatice pot fi inhibate de către anumite substanţe, care au fost clasificate după mai multe criterii. Criteriul cel mai util s-a dovedit a fi de inhibitor competitiv şi necompetitiv (deşi unii dintre ei pot prezenta proprietăţi mixte).

Inhibitorii competitivi se combină cu enzima în acelaşi loc la care acţionează şi substratul, astfel că rămîne blocat pentru acesta. Inhibitorii necompetitivi se combină cu enzima în altă parte formînd un complex, astfel că se mai poate combina şi cu substratul, dar complexul trimolecular care se formează în acest caz este nereactiv.

Aşadar, în cazul inhibiţiei competitive, în sistem mai apare un intermediar:

$$I + E \overset{K_I}{\rightleftharpoons} IE$$

în care complexul IE nu mai participă la cataliză.

Dacă $[IE] \ll [I]$ astfel că $[I] \simeq [I]_0$ atunci expresia vitezei devine:

$$v_I = \frac{v_{max}}{1 + \dfrac{K}{[S]_0}\left(1 + \dfrac{[I]_0}{K_I}\right)}, \qquad \text{(XXVI, 2—14)}$$

Cum fiecare mărime își menține semnificația din relațiile anterioare, efectul de inhibitor introduce factorul $1 + ([I]_0/K_I)$. Ecuația poate fi transformată pentru reprezentările lui Lineweaver—Burk sau Eadie, în:

$$\frac{1}{v_I} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K}{v_{max}[S]_0}\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) \qquad \text{(XXVI, 2—15)}$$

și

$$v_I = -\frac{Kv_I}{[S]_0}\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) + v_{max}. \qquad \text{(XXVI, 2—16)}$$

Astfel, dacă spre exemplu ne referim la ec. (XXVI, 2—15) comparativ cu (XXVI, 2—10) se vede că ordonata la origine rămîne aceeași, în schimb panta crește cu concentrația inhibitorului $[I]_0$, cum se constată din figura XXVI—4a.

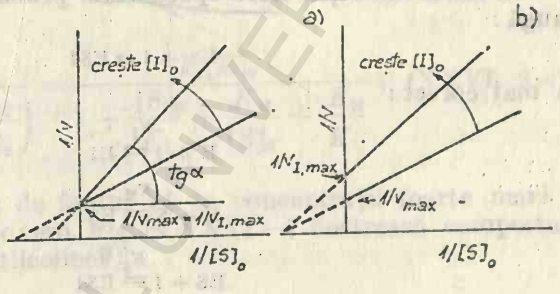


Fig. XXVI—4.— Reprezentarea Lineweaver — Burk pentru inhibiția competitivă *a)* și necompetitivă *b)*.

Panta care se evaluează din graficul XXVI—4a este:

$$\text{tg } \alpha = \frac{K}{v_{max}}\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) \qquad \text{(XXVI, 2—17)}$$

Valoarea lui K se cunoaște din experimentele efectuate în absența inhibitorului, iar a lui v_{max} este același încît rezultă posibilitatea imediată de a-l determina pe K_I pentru o concentrație inițială $[I]_0$ cunoscută.

Și din reprezentarea lui Eadie (fig. XXVI—5*a*) rezultă de asemenea $v_{max} = v_{I_{max}}$; panta este negativă de valoare $K\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)$, deci variază cu creșterea lui $[I]_0$, astfel că valoarea lui K_I devine determinabilă.

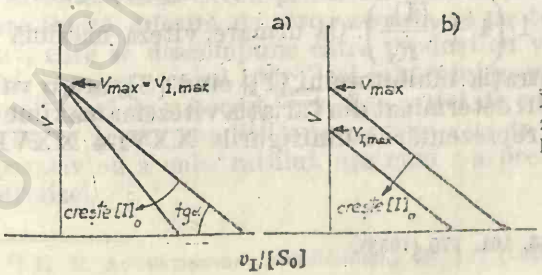


Fig. XXVI—5.— Reprezentarea Eadie pentru inhibiția competitivă *a)* și necompetitivă *b)*.

BCU CLUJ CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Dixon[1]) a propus o altă variantă şi anume $[S]_0$ să se menţină constantă şi să se varieze $[I]_0$, astfel că o reprezentare $1/v_I$ funcţie de $[I]_0$ va fi de asemenea liniară. Pantele vor fi egale cu $K/K_I v_{max}[S]_0$ şi vor intersecta ordonata în punctul $K_I = -[I]_0$, în timp ce $1/v = 1/v_{max}$, aşa cum rezultă din figura XXVI-6*a*.

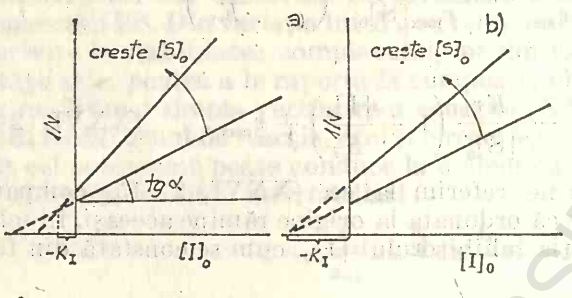


Fig. XXVI—6.— Reprezentarea Dixon pentru inhibiţia competitivă a) şi necompetitivă b).

În cazul inhibiţiei necompetitive la prima schemă de reacţie se mai adaugă :

$$ES + I \rightleftharpoons ESI$$

sau mai corect :

$$E + I \overset{K_I}{\rightleftharpoons} EI$$

$$E + S \overset{K_M}{\rightleftharpoons} ES$$

$$ES + I \overset{K'_I}{\rightleftharpoons} ESI$$

$$EI + S \overset{K'_M}{\rightleftharpoons} ESI$$

Combinarea lui E cu S nu afectează combinaţia lui E cu I, astfel că $K_M = K'_M$ şi $K_I = K'_I$, încît se poate arăta că :

$$v_I = \frac{k_3[E]_0}{\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)\left(1 + \frac{K_M}{[S]_0}\right)} = \frac{v_{I,\,max}}{1 + \frac{K_M}{[S]_0}} . \quad \text{(XXVI, 2—18)}$$

Compararea cu ecuaţia care dă pe v în absenţa inhibitorului, arată că efectul inhibiţiei necompetitive este reducerea vitezei de rupere a complexului ES cu factorul $1/\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)$. Ca urmare, viteza maximă $v_{I,max}$ este dependentă de concentraţia inhibitorului $[I]_0$ cînd $[S]_0$ are o valoare mare. În acest caz, K_I poate fi determinat din variaţia vitezelor maxime $v_{I,max}$ (care rezultă din una din reprezentările din figurile XXVI-4 XXVI-5 şi XXVI-6 funcţie de $[I]_0$.

---

[1]) M. Dixon, *Biochem.J.*, **55**, 161, 170 (1953).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITARĂ LIBRARY

Unele reacții enzimatice cu substrat unic prezintă o comportare curioasă și anume, viteza crește pînă la o valoare maximă, după care însă scade cu creșterea concentrației substratului. Acest fenomen se datorează așa-numitei autoinhibiții, adică a inhibiției provocată de către substrat. Aceasta ar însemna că înlocuirea lui $[I]_0$ cu $[S]_0$ în ecuația (XXVI, 2—14), caracteristică unei inhibiții competitive trebuie să explice acest rezultat. Se obține în aceste condiții:

$$v_I = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K}{K_I} + \frac{K}{[S]_0}}, \qquad \text{(XXVI, 2—19)}$$

care însă nu dă seama de scăderea lui v_I cu creșterea concentrației de substrat (ce ar duce la combinarea substratului cu poziția activă a enzimei, dar cu o orientare incorectă).

Dacă însă considerăm o inhibiție necompetitivă, aceasta conduce la expresia:

$$v_I = \frac{k_3[E]_0}{\left(1 + \frac{[S]_0}{K_I}\right)\left(1 + \frac{K_M}{[S]_0}\right)} = \frac{k_3[E]_0}{1 + \frac{[S]_0}{K_I} + \frac{K_M}{[S]_0} + \frac{K_M}{K_I}}, \qquad \text{(XXVI, 2—20)}$$

care într-adevăr dă seama de faptul că la concentrații foarte mari ale lui $[S]_0$, viteza tinde către zero. Figura XXVI—7 ilustrează comportarea obținută la hidroliza acetilcolinei[1]).

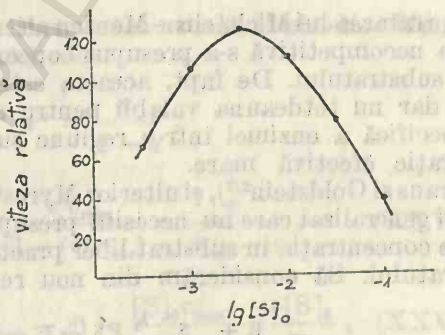


Fig. XXVI—7.— Autoinhibiția la hidroliza acetilcolinei în prezența acetilcolinesterazei.

Cum se vede, viteza trece printr-un maxim și apoi scade tinzînd către o valoare limită diferită de zero; aceasta se poate datora complexului ESS format, care se descompune către produși cu viteză mai mică decît ES; alteori, cum este cazul hidrolizei zahărului în prezența invertazei, la concentrații mari de substrat ~ 1 M, o astfel de comportare se datorește faptului că în aceste condiții apa nu mai este în concentrație atît de mare comparativ cu a substratului, așa cum s-a presupus la tratarea teoretică a hidrolizei.

[1]) K. B. Augustinsson, *Arh.Biochem.*, 23, 111 (1949).

Inhibiţia prin substrat poate fi evidenţiată şi printr-o reprezentare $1/v_I$, funcţie de $[S]_0$, cînd, ca şi în reprezentarea Dixon pentru inhibitori se obţine şi o porţiune liniară cu pantă pozitivă (vezi figura XXVI—8, unde s-au folosit datele din figura XXVI—7).

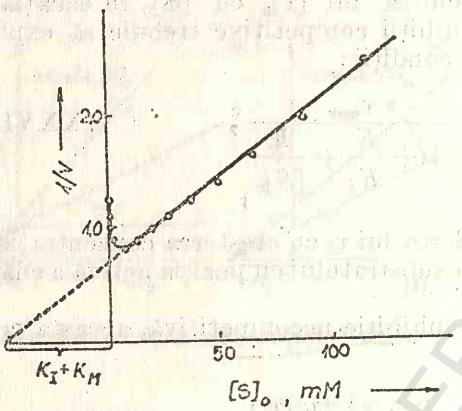


Fig. XXVI — 8.— Reprezentarea Dixon pentru hidroliza acetilcolinei.

Extrapolarea dreptei intersectează axa $1/v_I = 0$ unde:

$$1 + \frac{[S]_0}{K_I} + \frac{K_M}{K_I} = 0 \text{ sau } -[S]_0 = K_I + K_M .$$

2.3. TRATAREA GENERALĂ A LUI STRAUS ŞI GOLDSTEIN [1])

În tratarea lui Michaelis—Menten atît pentru inhibiţia competitivă, cît şi cea necompetitivă s-a presupus concentraţia enzimei mult mai mică decît a substratului. De fapt, aceasta este cazul real al experimentelor *in vitro* dar nu totdeauna valabil pentru sistemele *in vivo*, unde localizarea specifică a enzimei într-o regiune subcelulară poate conduce la o concentraţie efectivă mare.

Straus şi Goldstein[2,3]), şi ulterior Myres[4]) au elaborat un set de ecuaţii mult mai generalizat care nu necesită presupunerea la care s-a făcut apel, şi anume concentraţia în substrat liber practic egală cu concentraţia totală a substratului. Să considerăm din nou reacţia:

$$\underset{(e-p)}{E} + \underset{(x-p)}{S} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{p}{ES} \rightarrow E + P$$

Constanta lui Michaelis K_M exprimată funcţie de aceste concentraţii este:

$$K_M = \frac{(e-p)(x-p)}{p} . \qquad \text{(XXVI, 2—21)}$$

---

[1]) F. M. Huennekens, în (S. L. Friess, E. S. Lewis, A. Weissberger, Ed., „Technique of Organic Chemistry", vol. VIII, Part II, cap. XII., 1963.
[2]) O. H. Straus, A. Goldstein, *J.Gen. Physiol.*, 26, 559 (1943).
[3]) A. Goldstein, *J. Gen.Physiol.*, 27, 529 (1944).
[4]) D. K. Myres, *Biochem.J.*, 52, 46 (1952).

Să definim activitatea fracțională, a, astfel:

$$a = \frac{v}{v_{max}} = \frac{p}{e}, \qquad \text{(XXVI, 2—22)}$$

de unde rezultă:

$$p = a\,e, \qquad \text{(XXVI, 2—23)}$$

iar

$$(e - p) = e - ae = e(1 - a) \qquad \text{(XXVI, 2—24)}$$

și

$$(x - p) = x - ae. \qquad \text{(XXVI, 2—25)}$$

Substituind ecuația (XXVI, 2—25) în (XXVI, 2—21) rezultă, dacă se rezolvă în raport cu x:

$$x = K_M[a/(1-a)] + ae. \qquad \text{(XXVI, 2—26)}$$

Straus și Goldstein introduc noțiunea de „concentrație specifică" e^*, definită ca raportul e/K_M.

Dacă împărțim prin K_M ecuația (XXVI, 2—26), rezultă x/K_M pe care, prin analogie, să-l notăm x^*. Deci:

$$x^* = \frac{a}{1-a} + a\,e^*. \qquad \text{(XXVI, 2—27)}$$

Cînd e^* este mic, ecuația se reduce la cea uzuală, Michaelis—Menten (dacă se folosesc notațiile anterioare) căci:

$$x^* = \frac{a}{1-a},$$

$$\frac{[S]_0}{K_M} = \frac{v/v_{max}}{1-(v/v_{max})} = \frac{v}{v_{max} - v}, \qquad \text{(XXVI, 2—28)}$$

$$v = \frac{[S]_0}{K_M}(v_{max} - v) = \frac{[S]_0 v_{max}}{K_M} - \frac{v[S]_0}{K_M}, \qquad \text{(XXVI, 2—29)}$$

$$v\left(1 + \frac{[S]_0}{K_M}\right) = v_{max}\frac{[S]_0}{K_M}$$

sau încă

$$v = \frac{v_{max}[S_0]/K_M}{1 + \frac{[S]_0}{K_M}}. \qquad \text{(XXVI, 2—30)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se împarte şi numărătorul şi numitorul cu $[S]_0/K_M$, rezultă într-adevăr ecuaţia lui Michaelis-Menten (XXVI, 2—13):

$$v = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_M}{[S]_0}}$$

Cazul inhibiţiei necompetitive este tratat într-o manieră similară. Astfel, dacă se notează cu p concentraţia complexului ES, cu p' a complexului EI şi cu p'' a lui ESI, atunci cantităţile de enzimă liberă, substrat şi inhibitor sînt: $(e - p - p' - p'')$, respectiv $(x' - p' - p'')$, unde x' este concentraţia lui I. Presupunînd că, concentraţia substratului este suficient de mare pentru a satura enzima liberă:

$$a = \frac{e - p - p'}{e} \qquad \text{(XXVI, 2—31)}$$

Similar se poate arăta că:

$$p' = \frac{(1 - a)\, e}{K_M} . \qquad \text{(XXVI, 2—32)}$$

În acest caz, constanta de tip Michaelis pentru echilibrul în care este implicat inhibitorul I este:

$$K'_M = \frac{(e - p - p')(x' - p')}{p'} \qquad \text{(XXVI, 2—33)}$$

Rezolvînd ec. (XXVI, 2—31) pentru p şi substituind-o pe aceasta, ca şi pe p' din (XXVI, 2—32) în ec. (XXVI, 2—33), rezolvată pentru x' se obţine:

$$x' = \frac{(1-a)}{a} K'_M + (1 - a)\, e . \qquad \text{(XXVI, 2—34)}$$

Împărţind prin K'_M, rezultă:

$$x'^* = \frac{(1-a)}{a} + e^*(1-a) . \qquad \text{(XXVI, 2—35)}$$

Primul termen din membrul drept reprezintă concentraţia inhibitorului liber, iar al doilea termen al inhibitorului combinat.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Inhibiția necompetitivă se obișnuiește a fi descrisă prin trei „zone de comportare", după cum se consideră primul termen, al doilea, sau ambii termeni ca în figura XXVI—9.

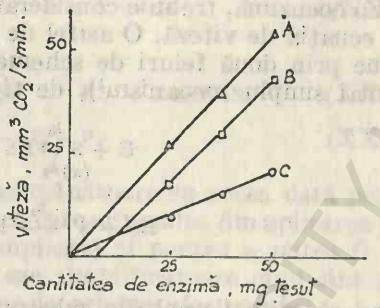


Fig. XXVI—9.— Inhibiția necompetitivă ireversibilă a colinesterazei cu fosfatul de tetraetil. *A*: fără inhibitor; *B*: $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ M TEPP; *C*: $1 \cdot 10^{-6}$ M fisostigmină.

În zona *A*, toți inhibitorii sînt liberi, astfel că:

$$x'^* = \frac{1-a}{a}. \qquad \text{(XXVI, 2—36)}$$

În zona *C*, toți inhibitorii sînt combinați cu enzima, deci:

$$x'^* = e^*(1-a). \qquad \text{(XXVI, 2—37)}$$

Zona *B* include regiunea unde ambii termeni sînt folosiți și limitele lor pot fi stabilite printr-o metodă grafică bazată pe eroare admisibilă în *a*. Straus și Goldstein au ales un sistem particular, în care *a* era 0,01 și zona *B* a inclus regiunea $0{,}1 < e'^* < 100$.

Formularea pentru inhibiția competitivă este mult mai complexă obținîndu-se zone de comportare și pentru substrat și pentru inhibitor. Fără a mai desfășura toate calculele laborioase, ne rezumăm la expresia finală:

$$x'^* = \{(x^* - a\,e^*)\,[(1-a)/a] - 1\} + \{(1-a)\,[1 + (1/x^* - a\,e^*)]\}. \qquad \text{(XXVI, 2—38)}$$

Cum în raport cu p și p' cantitatea de enzimă liberă este neglijabilă, expresia se reduce la:

$$x'^* = (x^* - a\,e^*)\,[(1-a)/a] + (1-a)e^*. \qquad \text{(XXVI, 2—39)}$$

Observațiile lui Straus și Goldstein au condus la următoarele concluzii:

1) Cele mai multe sisteme enzimatice cad în zona *A*, deoarece $K_M < 10^{-5}$. Cînd $K_M < 10^{-5}$, e trebuie să fie mai mare decît 10^{-4} M pentru a deplasa sistemul în zonele *B* și *C*.

2) Inhibiția competitivă nu poate exista în zona *C*.

3) Inhibiția depinde substanțial de concentrația substratului.

4) Efectele de diluare asupra sistemelor de enzime izolate trebuie să producă o descreștere mai mare decît cea corespunzătoare raportului de diluare.

2.4. REACŢII ENZIMATICE CU DOUĂ SUBSTRATE (SAU CU UN SUBSTRAT ŞI O COENZIMĂ)

Cînd într-o reacţie enzimatică sînt implicate două substrate sau un substrat şi o coenzimă, trebuie considerată concentraţia fiecăruia în mecanism şi în ecuaţia de viteză. O astfel de reacţie poate decurge în prezenţa unei enzime prin două feluri de scheme:

Cel mai simplu mecanism[1]), de tip I este:

$$\underset{(x)}{E + S} \overset{k_1}{\underset{k_2}{\rightleftharpoons}} ES \qquad \text{(XXVI, 2—40)}$$

$$\underset{(x')}{ES + S'} \xrightarrow{k_3} E + P + P' \qquad \text{(XXVI, 2—41)}$$

presupunînd că numai unul din substrate reacţionează cu enzima pentru a forma complexul intermediar ES care apoi cu cel de al doilea substrat S′ conduce la eliberarea enzimei, şi produşii P şi P′. Reacţia fructozei cu 1-fosfatul de α-glucoză în prezenţa transglucozilazei este un exempu pentru acest mecanism.

Aplicînd principiul staţionarităţii pentru complexul [ES] rezultă imediat că viteza iniţială are expresia:

$$v_0 = \frac{k_1 k_3 [S]_0 [S']_0 [E]_0}{k_2 + k_3 [S']_0 + k_1 [S]_0} \qquad \text{(XXVI, 2—42)}$$

sau încă:

$$v_0 = \frac{k_3 [S']_0 [E]_0}{1 + \dfrac{k_2 + k_3 [S']_0}{k_1 [S]_0}}, \qquad \text{(XXVI, 2—43)}$$

relaţie pe care comparînd-o cu (XXVI, 2—13) se vede că valoarea $v_{max} = k_3[E]_0[S']_0$ se atinge cînd $[S']_0$ este menţinut constant şi $[S]_0$ creşte; din ecuaţia scrisă sub forma (XXVI, 2—42), rezultă că o altă viteză maximă $k_1[S]_0[E]_0$ este atinsă cînd $[S]_0$ este ţinută constantă şi creşte $[S']_0$. Aşadar, există posibilitatea de a determina separat din valorile de viteză maximă şi concentraţiile iniţiale implicate, cele două constante de viteză k_1 şi k_3. Tot din compararea ec. (XXVI, 2—39) cu (XXVI, 2—13), rezultă că $K_M = (k_2 + k_3[S']_0)/k_1$ cînd $[S]_0$ este variat, depinzînd de valoarea aleasă pentru $[S']_0$; evident, o relaţie similară este valabilă cînd $[S']_0$ variază. Aceste constante, ca şi vitezele maxime, pot fi determinate cum s-a arătat dintr-o reprezentare liniară Lineweaver — Burk sau Eadie. Odată obţinute valorile constantelor de viteză k_1 şi k_3, rezultă imediat posibilitatea calculării constantei de viteză k_2.

Practic toate reacţiile cu un singur substrat pot fi privite cazuri particulare ale acestei scheme tip I, cu condiţia ca produsul $k_3[S']_0$ să fie luat egal cu o constantă care corespunde lui k_3 din ecuaţia (XXVI, 2—7).

[1]) B. Chance, *J.Biol.Chem.*, **151**, 553 (1943).

Cel de al doilea mecanism, de tip II, se caracterizează prin apariția a doi intermediari în sistem, conform schemei de reacție[1]):

$$E + S \rightleftharpoons ES \qquad E + S' \rightleftharpoons ES' \qquad \text{(XXVI, 2—44)}$$

sau

$$ES + S' \rightleftharpoons ESS' \qquad ES' + S \rightleftharpoons ESS' \qquad \text{(XXVI, 2—45)}$$

$$ESS' \rightarrow E + P \qquad \text{(XXVI, 2—46)}$$

Această schemă de reacție este asemănătoare cu aceea dată pentru inhibiția necompetitivă. Ecuația cinetică care ar rezulta din aplicarea principiului staționarității este destul de complicată și pentru a putea fi valorificată practic, se recurge la niște ipoteze simplificatoare cum sînt și condițiile lui Michaelis—Menten, ce conduc la schema de reacție:

$$E + S' \rightleftharpoons ES' \ (K_{S'}) \qquad \text{(XXVI, 2—47)}$$

$$E + S \rightleftharpoons ES \ (K_S) \qquad \text{(XXVI, 2—48)}$$

$$ES + S' \rightleftharpoons ESS' \ (K'_{S'}) \qquad \text{(XXVI, 2—49)}$$

$$ES' + S \rightleftharpoons ESS' \ (K'_S) \qquad \text{(XXVI, 2—50)}$$

$$ESS' \xrightarrow{k_3} E + P \qquad \text{(XXVI, 2—51)}$$

Viteza inițială de reacție este în acest caz:

$$v_0 = \frac{k_3[E]_0[S']_0[S]_0}{K_S K'_{S'} + K'_{S'}[S]_0 + \frac{K_S K'_{S'}}{K_{S'}}[S']_0 + [S]_0[S']_0} . \qquad \text{(XXVI, 2—52)}$$

Cînd $K_{S'} = K'_{S'}$, adică intermediarul ES leagă substratul S' la fel de repede cum îl leagă și enzima E, ecuația (XXVI, 2—52) capătă forma mai simplă:

$$v_0 = \frac{k_3[E]_0[S']_0[S]_0}{(K_S + [S]_0)(K_{S'} + [S']_0)} . \qquad \text{(XXVI, 2—53)}$$

O astfel de ecuație s-a dovedit a fi aplicabilă pentru anumite sisteme cu dehidrogenaze[2,3]) și prevede că viteza maximă este atinsă cu creșterea lui $[S]_0$, ținînd constant pe $[S']_0$. De asemenea, o altă viteză maximă este atinsă cînd $[S']_0$ crește și $[S]_0$ e ținută constantă. Prin reprezentările grafice adecuate Lineweaver—Burk, pot fi determinate separat cele două constante de tip Michaelis, K_S și $K_{S'}$. Determinarea acestor două constante este însă posibilă[4]) și dacă nu se face presupunerea particulară a egalității $K_{S'} = K'_{S'}$.

---

[1]) K. J. Laidler, I. M. Socquet, *J.Phys.Chem.*, **54**, 519, 530 (1950).
[2]) I. M. Socquet, K. J. Laidler, *Arch.Biochem.Biophys.*, **25**, 171 (1950).
[3]) G. W. Schwert, M. T. Hakale, *Arch.Biochem.Biophys.*, **38**, 55 (1952).
[4]) J. R. Florini, C. S. Vestling, *Biochem. Biophys.Acta*, **25**, 575 (1957).

3. CINETICA SRĂRII TRANZIENTE

Abordarea cineticii chimice în cazul unei reacţii enzimatice, în vederea elaborării unui mecanism de reacţie numai prin aplicarea principiului staţionarităţii asupra intermediarilor enzimă-substrat, nu este suficientă. În primul rînd sînt necesare metode fizice, ca de exemplu cea spectroscopică pentru identificarea intermediarilor presupuşi. Pe de altă parte, chiar cantitatea de informaţii cinetice derivate din studiile de staţionaritate este destul de limitată, datorită concentraţiilor virtual constante ale acestor intermediari. Aceasta înseamnă că sînt absolut necesare studiile cinetice în care să se urmărească variaţia de concentraţie în perioada de prestaţionaritate, adică înainte de a se instaura starea staţionară. În acest scop, pentru a urmări direct procesele în care este implicat complexul enzimă-substrat, procese foarte rapide, trebuie să se facă apel la tehnici de lucru adecuate (vezi cap. XXI), dintre care metodele de curgere şi cele de relaxare chimică s-au dovedit deosebit de potrivite.

Pentru tratarea acestei probleme se consideră o versiune uşor extinsă a mecanismului original Michaelis—Menten. Să ne referim în acest scop, la cazul cel mai simplu al unui singur complex intermediar enzimă-substrat:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} E + P$$

Expresiile vitezelor de reacţie ale complexului intermediar şi ale produsului de reacţie P funcţie de concentraţiile iniţiale ale enzimei E_0 şi substratului S_0 rezultate din:

$[E]_0 = [E] + [ES]$ şi $[S]_0 = [S] + [P]$ sînt următoarele:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S]_0[E]_0 + (k_{-2} - k_1)[E]_0[P] -$$

$$-\{k_1[E]_0 + k_1[S]_0 + (k_{-2} - k_1)[P] + k_{-1} + k_2\}[ES] + k_1[ES]^2, \quad \text{(XXVI, 3—1)}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = (k_2 + k_{-2}[P])[ES] - k_{-2}[E]_0[P]. \quad \text{(XXVI, 3—2)}$$

Pentru soluţiile analitice ale acestor ecuaţii diferenţiale neliniare s-a încercat încă din 1952 să se folosească computerul analog. Dacă însă ne găsim în cazul special cînd cele două constante bimoleculare k_1 şi k_{-2} sînt egale, ecuaţiile (XXVI, 3—1) şi (XXVI, 3—2) devin integrabile. Pentru cazul concret $[S]_0 \gg [E]_0$ se mai poate scrie[1]:

$$[ES] = k_1[E]_0[S]_0\,\tau_1(1 - e^{-1/\tau_1}) \quad \text{(XXVI, 3—3)}$$

şi

$$[P] = \frac{k_2[S]_0}{k_{-1} + k_2}\left\{-\frac{\tau_1}{\tau_2}(1 - e^{-t/\tau_1}) + (1 - e^{-t/\tau_2})\right\}, \quad \text{(XXVI, 3—4)}$$

[1] L. Peller, E. A. Alberty, în „Progress in Reaction Kinetics", ed. G. Porter, vol. I 1961, p. 238.

în care:

$$\tau_1 = \frac{1}{k_1[S]_0 + k_{-1} + k_2} \quad \text{și} \quad \tau_2 = \frac{k_1[S]_0 + k_{-1} + k_2}{k_1(k_{-1} + k_2)[E]_0}.$$

Exponențiala e^{-t/τ_1} poate fi asociată cu comportarea stării tranziente a sistemului, în timp ce e^{-t/τ_2} trebuie asociată cu starea staționară. Condiția mai sus pusă $[S]_0 \gg [E]_0$ asigură inegalitatea $\tau_1 \ll \tau_2$, adică timpul de înjumătățire al stării prestaționare este foarte scurt, comparativ cu cel al reacției totale. Rezultă că, pentru valori suficient de mici ale raportului $[E]_0/[S]_0$, comportarea cinetică după un interval de timp foarte scurt corespunde cu aceea dată de termenul stării staționare din ecuația (XXVI, 3—4). De fapt, pentru concentrațiile $[E]_0 = 5 \cdot 10^{-10}$ M și $[S]_0 = 10^{-4}$ M, introducerea valorilor constantelor de viteză în cazul reacției de hidratare a acidului fumaric, catalizată de fumarază, arată că în intervalul de 10^{-3} s, concentrația complexului [ES] este de circa 0,001% din cea a stării staționare, în timp ce [P] a atins numai 0,001% din valoarea sa de echilibru[1]).

Urmărirea directă a formării intermediarului în primele momente prin tehnicile adecvate, necesită însă concentrații comparabile ale enzimei și substratului. Natura macromoleculară a enzimelor asociată cu slaba solubilitate molară a acestor poteine obligă, pentru realizarea acestor concentrații comparabile să se opereze în domeniul valorilor mici de concentrație pentru substrat ($10^{-3} - 10^{-6}$ M).

Determinări experimentale de acest gen au fost inițiate de Chance[2,3]) asupra transferului hidrogenului din H_2O_2 la peroxid catalizat de hemoproteină (acțiune catalitică) și de la donori de hidrogen (diferiți de H_2O) la peroxizi (acțiune peroxidatică). Formarea unor complecși care absorb puternic în vizibil și ultravioletul apropiat a făcut posibilă urmărirea lor prin tehnici de curgere rapidă care au pernis observarea spectroscopică a unor intermediari, pentru cîteva milisecunde după amestecarea rapidă a soluțiilor de enzimă și substrat. Într-adevăr, în baza datelor cinetice obținute în reacțiile în care este implicată catalaza ca enzimă, Chance[4]) propune următorul mecanism de reacție:

$$E + H_2O_2 \xrightarrow{k_1} X_1 \qquad \text{(XXVI, 3—5)}$$

$$X_1 + H_2O_2 \xrightarrow{k_2} X_2 \qquad \text{(XXVI, 3—6)}$$

$$X_2 \xrightarrow{k_3} E + O_2 + 2H_2O \qquad \text{(XXVI, 3—7)}$$

---

[1]) W. G. Miller, R. A. Alberty, *J.Am.Chem.Soc.*, **80**, 5146 (1958).

[2]) B. Chance, *J.Biol.Chem.*, **151**, 553 (1943).

[3]) B. Chance, „Advances in Enzymology", vol. XII, 1951, p. 153.

[4]) B. Chance, în „Currents in Biochemical Research", ed. D. E. Green, , New York, 1956, p. 314.

Constantele de viteză obținute sînt următoarele: $k_1 = 5 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot s^{-1}$, $k_2 = 1{,}5 \cdot 10^7 M^{-1} s^{-1}$ şi $k_3 = 3 \cdot 10^7\ s^{-1}$. X_1 este complexul catalază — H_2O_2, iar X_2 este un complex ternar format din două molecule de substrat şi una de enzimă, care însă nu a putut fi identificat.

În cazul reacţiei peroxidatice, Chance propune următorul mecanism:

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \qquad \text{(XXVI, 3—8)}$$

$$ES + AH_2 \xrightarrow{k_4} E + A + SH_2 \qquad \text{(XXVI, 3—9)}$$

în care ES este complexul catalază—H_2O_2, AH_2 specia donoare de hidrogen, iar SH_2 este H_2O.

Astfel, k_2 a fost estimat $< 0{,}02 s^{-1}$, iar k_4 la $8 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot s^{-1}$ pentru *p*-hidroxi-difenil, folosit ca donor de hidrogen.

Gutfreund şi Sturtevant[1]) au adaptat tehnica curgerii stopate cu spectrofotometrie rapidă la detectarea produşilor formaţi în starea prestaţionară pentru reacţia esterilor în prezenţa enzimelor proteolitice. Aceste studii au condus la următorul mecanism:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X_1 \qquad \text{(XXVI, 3—10)}$$

$$X_1 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} X_2 + P' \qquad \text{(XXVI, 3—11)}$$

$$X_2 \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} E + P'' \qquad \text{(XXVI, 3—12)}$$

în care S este esterul, P′ şi P″ alcoolul, respectiv acidul esterului, X complexul enzimă-ester, iar X_2 o formă aciclică a enzimei.

Rezultate deosebit de interesante s-au obţinut, studiindu-se primele stadii ale hidrolizei esterilor *p*-nitrofenilici catalizate de chimotripsină. Astfel, în cazul acetatului de *p*-nitrofenil, studiile de acest gen au arătat că prin hidroliză se eliberează imediat, 1 mol de *p*-nitrofenol per mol de chimotripsină.

Viteza de apariţie a produsului P′ combinată cu datele de staţionaritate conduce la valorile: $k_2 = 3\ s^{-1}$ şi $k_3 = 0{,}025\ s^{-1}$. Termenul exponenţial în expresia lui P′ (ca funcţie de timp), care se referă la formarea acestui intermediar se caracterizează printr-o valoare mică a lui $\tau_1 < 1$ s. Experienţe efectuate cu acetilchimotripsina izolată, arată o comportare cinetică pentru intermediarul X_2 concordantă cu schema de reacţie.

Viteza de formare a lui P′ din X_1 şi a lui P″ din X_2 prezintă o dependenţă marcată de pH. Constantele de viteză monomoleculare determinate experimental k'_2 şi k'_3 sînt date de ecuaţiile:

$$k'_2 = \frac{k_2}{1 + \dfrac{a_H}{K'_1}} \text{ şi } k'_3 = \frac{k_3}{1 + \dfrac{a_H}{K''_1}} \qquad \text{(XXVI, 3—13)}$$

[1]) H. Gutfreund, J. M. Sturtevant, *Biochem. J.*, 63, 656 (1956).

în care a_H este activitatea ionilor de hidrogen, iar K_1' și K_1'' constantele respective de disociere acidă care sînt de același ordin de mărime cu cea de la participarea la reacție a unei grupări imidazolice neprotonată ($\sim 10^{-7}$).

În încheiere, trebuie menționat serviciul imens pe care l-au adus metodele de relaxare chimică în studiul reacțiilor catalizate de enzime, ce decurg la starea de echilibru, în care concentrațiile reactanților și ale produșilor prezenți (complecșii intermediari) sînt comparabile. Prin detecția și rezoluția timpilor de relaxare există posibilitatea de a examina fiecare etapă intermediară a reacției catalizată de enzimă, prin deplasarea rapidă a poziției de echilibru (ex. schimbarea bruscă a temperaturii, vezi cap. XXI). Pentru o reacție de relaxare chimică scrisă sub forma cea mai generală :

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X_1 \cdots \underset{k_{-i}}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} X_i \cdots \underset{k_{-(i+1)}}{\overset{k_{(i+1)}}{\rightleftharpoons}} X_{(i+1)} \cdots \underset{k_{-n}}{\overset{k_n}{\rightleftharpoons}} X_n \cdots \underset{k_{-(n+1)}}{\overset{k_{(n+1)}}{\rightleftharpoons}} E + P$$

timpul de relaxare chimică este dat de expresia :

$$\tau_s = \frac{1 + \dfrac{[\overline{S}]}{K_s}\left(1 + \dfrac{v_s}{v_p}\right)}{\dfrac{v_s}{K_s} + \dfrac{v_p}{K_p}}, \qquad \text{(XXVI, 3—14)}$$

în care $[\overline{S}]$ reprezintă concentrația de echilibru a substratului. Deoarece vitezele maxime sînt proporționale cu concentrația enzimei, τ_s poate fi ajustat la o valoare convenabilă de măsurat. Astfel de măsurări au fost efectuate la studiul reacției catalizată de fumarază[1]) și rezultatele obținute pe această cale au fost într-o bună concordanță cu experimentele de viteze inițiale. În plus, valorile constantelor de disociere pentru inhibitorii competitivi pot fi ușor determinate din variația lui τ_s cu concentrația inhibitorului. Timpii de relaxare chimică într-o serie de reacții catalizate de enzime au fost determinați a se situa în domeniul $10^{-3} - 10^{-6}$ s.

[1]) G. G. Hammes, R. A. Alberty, *Z. Elektrochem.*, **64**, 121 (1960) ; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1564 (1960).

Capitolul XXVII

FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ CINETICA ENZIMATICĂ. TIPURI DE REACȚII ENZIMATICE

1. INFLUENȚA UNOR FACTORI ASUPRA CINETICII ENZIMATICE

1.1. EFECTUL DE pH

Curbele de formă caracteristică rezultate din reprezentarea vitezei de reacție funcție de pH, relevă domeniul de pH în care reacția decurge cu viteze măsurabile optime. Analiza acestor curbe oferă totodată informații despre ionizarea grupelor din enzimă care exercită un efect important asupra reacției, cu alte cuvinte dă indicații despre grupările prototropice din „partea activă" a enzimei.

Din figura XXVII—1 se vede că activitatea enzimei măsurată prin viteza de reacție trece printr-o valoare maximă cu creșterea pH-ului; dacă pH-ul nu trece prea departe de valoarea „optimă" corespunzătoare vitezei maxime, variația vitezei cu pH-ul este reversibilă și reproductibilă.

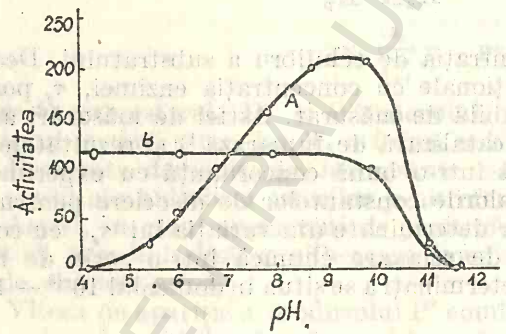


Fig. XXVII—1.— Efecte reversibile și ireversibile ale pH-ului: *A*) activitatea testată la valorile date de pH; *B*) enzima a fost ținută 5 minute la valorile date de pH și apoi testată activitatea la pH = 7,3.

Dacă însă pH-ul este variat către domeniul foarte acid sau foarte bazic enzima își pierde activitatea căci proteina este complet distrusă; în aceste condiții activitatea nu se mai restabilește la valorile corespunzătoare în domeniul optim de pH. În figura XXVII—1 acest efect apare clar: variațiile sînt reversibile pînă la valori ale pH-ului în jur de 9, dar sînt ireversibile pentru soluțiile mai alcaline.

Regiunea reversibilă a variației activității în jurul pH-ului optim trebuie corelată cu diversele forme ionice ale enzimei, substratului și complexului enzimă-substrat. Ca atare pH-ul poate afecta reacțiile enzimatice influențînd:

— ionizarea enzimei, în mod specific „în partea ei activă",
— ionizarea substratului sau coenzimei,
— echilibrul dintre enzima activă și inactivă.

BCU CLUJ CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

În cele mai multe cazuri ultimele două efecte se neglijează deoarece în domeniul strîmt de pH folosit în mod uzual, substratul (sau coenzima) presupune o singură formă ionică, în care denaturarea sau inactivarea de pH a enzimei este mică.

Michaelis și Dawidsohn[1]) sînt de părere că enzima trebuie să existe în trei forme dintre care numai una este activă în procesul de combinare cu substratul pentru formarea complexului intermediar, deci :

$$\underset{\text{inactivă}}{E} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{activă}}{EH} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{inactivă}}{EH_2} \qquad \text{(XXVII, 1—1)}$$

Situația este similară unui acid bibazic $A(COOH)_2$ cu formele sale mono și biionizate :

$$A\begin{matrix}COO^- \\ COO^-\end{matrix} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} A\begin{matrix}COOH \\ COO^-\end{matrix} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} A\begin{matrix}COOH \\ COOH\end{matrix} \qquad \text{(XXVII, 1—2)}$$

În enzime forma intermediară este probabil forma neutră a acidului amino-amfoteric, și anume :

$$\underset{\text{f. bazică}}{NH_2COO^-} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{f. neutră}}{NH_3COO^-} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{f. acidă}}{NH_3COOH} \qquad \text{(XXVII, 1—3)}$$

Cantitățile relative din cele trei forme prezente la un pH dat, depind de valorile constantelor de disociere K_a a formei acide EH_2 și K_b a formei neutre EH. În enzimă pot exista și alte grupări care să ionizeze la același pH și deci să contribuie la constanta de disociere a moleculei, dar acestea nu afectează procesul de legare cu substratul. Acest efect este similar cu efectul diferitelor grupe din molecula unui acid sau baze care catalizează o reacție, efect considerat în tratarea lui Brönsted, prin factorii p și q (vezi cap. XXIV).

Revenind la cele două constante de disociere K_a și K_b, dacă diferența între ele (respectiv între pK_a și pK_b) este suficient de mare, există un domeniu larg de valori pH în care enzima își are grupa sa activă aproape integral în forma neutră, așa cum se vede din figura XXVII—2.

Dacă însă cele două valori ale constantelor de disociere sînt apropiate, atunci așa cum rezultă din figura XXVII—3 domeniul de pH în care enzima există în forma neutră este mult mai îngust și proporția în această formă nu mai ajunge 100 %.
Schema de reacție propusă este :

$$\begin{matrix} & & E & & \\ & & \Downarrow & & \\ S + & EH & \overset{k_1}{\rightleftharpoons} & P + & EH \\ & & \Uparrow & & \\ & & EH_2 & & \end{matrix} \qquad \text{(XXVII, 1—4)}$$

---

[1]) L. Michaelis, H. Davidsohn, *Biochem. Z.*, 35, 386 (1911).

şi aplicarea principiului staţionarităţii conduce la o ecuaţie a vitezei de reacţie dependente de pH:

$$v_H = \frac{k_3[E]_0[S]_0}{K\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_b}\right) + [S]_0}. \qquad \text{(XXVII, 1—5)}$$

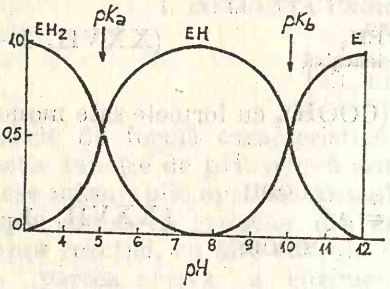


Fig. XXVII—2.— Proporţiile relative ale celor trei forme de enzimă la diferite pH-uri cînd valorile constantelor de disociere K_a şi K_b sînt foarte depărtate.

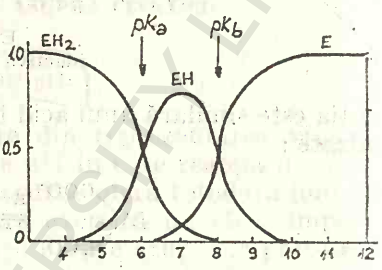


Fig. XXVII—3.— Proporţiile relative ale celor trei forme de enzimă la diferite pH-uri cînd valorile constantelor de disociere K_a şi K_b sînt apropiate.

Această relaţie arată că pentru orice valoare a concentraţiei iniţiale de substrat $[S]_0$, dacă aceasta nu este foarte mare, viteza trece printr-o valoare maximă cînd $[H^+]$ variază. Această valoare maximă este atinsă pentru $[H^+] = \sqrt{K_a K_b}$. Dacă însă $[S]_0$ are valori mari atunci viteza devine independentă de $[H^+]$. Comparînd ec. (XXVII, 1—5) cu (XXVI, 2—14) se poate considera că este vorba de o inhibiţie competitivă prin ioni de hidrogen sau de oxidril.

Michaelis şi Rothstein[1]) au propus o altă schemă simplă în care complexul enzimă-substrat ionizează însă enzima nu, adică:

$$\begin{array}{ccccc} & & ES & & \\ & & \rotatebox{-90}{$\rightleftharpoons$} & & \\ EH + S & \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} & EHS & \xrightarrow{k_3} & P + EH \\ & & \rotatebox{-90}{$\rightleftharpoons$} & & \\ & & EH_2S & & \end{array} \qquad \text{(XXVII, 1—6)}$$

Această schemă de reacţie conduce la următoarea ecuaţie a vitezei:

$$v'_H = \frac{k_3[E]_0\,[S]_0}{K + [S]_0\left(1 + \frac{K'_a}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_b}\right)}. \qquad \text{(XXVII, 1—7)}$$

---

[1]) L. Michaelis, M. Rothstein, *Biochem. Z.*, **110**, 217 (1920).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ea arată că viteza trebuie să fie independentă de pH pentru valori mici ale lui $[S]_0$ dar că va prezenta o valoare maximă la concentrații mari $[S]_0$, limitată de expresia :

$$\frac{k_3[E]_0}{1+\frac{K'_a}{[H^+]}+\frac{[H^+]}{K'_b}}.$$

În realitate o tratare mai completă trebuie să țină cont de ambele tipuri de ionizări considerate mai sus (XXVII, 1—4) și (XXVII, 1—6)) ca să poată fi aplicată sistemelor enzimatice, așa cum au propus pentru prima oară Euler, Josephson și Myrback[1]), adică :

$$\begin{array}{ccccc} & E & & EH & \\ (K_b) & \uparrow\downarrow & k_1 & \uparrow\downarrow K'_b & k_3 \\ S + EH & \rightleftharpoons & EHS & \rightarrow & EH + P \\ (K_a) & \uparrow\downarrow & k_2 & \uparrow\downarrow K'_a & \\ & EH_2 & & EH_2S & \end{array} \qquad \text{(XXVII, 1—8)}$$

în care mărimile notate cu K sînt constante de disociere și anume :

$$K_a=\frac{[H^+]\,[EH]}{[EH_2]}; \qquad K'_a=\frac{[H^+]\,[EHS]}{[EH_2S]}, \qquad \text{(XXVII, 1—9)}$$

$$K_b=\frac{[H^+]\,[E]}{[EH]}; \qquad K'_b=\frac{[H^+]\,[ES]}{[EHS]}.$$

Această schemă de reacție dezvoltată de Waley[2]) și Laidler[3]) a condus la următoarea ecuație a vitezei :

$$v_H=\frac{k_3\,[E]_0\,[S]_0}{K\left(1+\frac{K_a}{[H^+]}+\frac{[H^+]}{K_b}\right)+[S]_0\left(1+\frac{K'_a}{[H^+]}+\frac{[H^+]}{K'_b}\right)}. \qquad \text{(XXVII, 1—10)}$$

Ecuația rezultată poate explica cea mai mare parte a rezultatelor experimentale; ea capătă o formă mai simplă dacă se fac înlocuirile $K'_a = \frac{1}{K'_b} = 0$ sau $K_a = \frac{1}{K_b} = 0$.

Într-adevăr, ambele expresii ale vitezei derivate de la schemele anterioare simplificate, prevedeau că reprezentarea v_H funcție de pH trebuie să-și schimbe alura pentru diverse valori ale lui $[S]_0$ dacă sub-

[1]) H. von Euler, K. Josephson, K. Myrback, în P. G. Ashmore, „Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions" London, 1963, p. 94.
[2]) S. G. Waley, *Biochem.Acta*, **10**, 27 (1953).
[3]) K. J. Laidler, *Trans.Faraday Soc.*, **51**, 528, 540 (1955).

stratul se găsește în concentrație moderată. Cu toate acestea la hidroliza zahărului în prezența zaharozei s-a găsit o schimbare cu „optimul" în domeniul acid, și nu în cel alcalin. Ecuația (XXVII, 1—10) dă seama de această comportare: dacă constanta de disociere $K_a = K'_a$, atunci pot fi neglijați termenii $[H^+]/K_b$ și $[H^+]/K'_b$ din domeniul alcalin al „optimului" și ecuația devine:

$$v_{H,\,alc.} = \frac{k_3\,[E]_0[S]_0}{\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)(K + [S]_0)}. \qquad (XXVII, 1-11)$$

În acest caz viteza va varia în același mod cu pH-ul pentru orice valoare a lui $[S]_0$. Ecuația (XXVII, 1—11) sugerează că ionul oxidril este un inhibitor necompetitiv al reacției.

Pentru domeniul acid, ecuația (XXVII, 1—10) devine:

$$v_{H,acid} = \frac{k_3[E]_0\ [S]_0}{K\left(1 + \frac{[H^+]}{K_b}\right) + [S]_0\left(1 + \frac{K'_a}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_b}\right)} \qquad (XXVII, 1-12)$$

iar alura ei va depinde de $[S]_0$.

Prin folosirea ecuației complete (XXVII, 1—10) pot fi determinate constantele de disociere K_a și K_b pentru valori mici ale lui $[S]_0$, în timp ce în condițiile unor concentrații mari de substrat cînd enzima este saturată, se pot determina K'_a și K'_b. Aceste din urmă constante se obțin din reprezentare grafică $1/v_{max}$ funcție de $([H^+]_0/[H^+] + [H^+]/[H^+]_0)$, unde prin $[H^+]_0$ s-a notat concentrația ionului de hidrogen la pH optim. În acest caz efectul de pH trebuie corelat cu etapa limitativă de viteză (de ex. ruperea complexului ES).

Pentru K_M se ajunge la următoarea expresie:

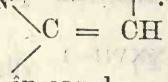
$$K_M = \left(\frac{k_2 + k_3}{k_1}\right)\left(\frac{1 + \frac{[H^+]}{K_a} + \frac{K_b}{[H^+]}}{1 + \frac{[H^+]}{K'_a} + \frac{K'_b}{[H^+]}}\right). \qquad (XXVII, 1-13)$$

Datele din literatură privind efectul de pH asupra lui K_M și v_{max} separat, nu sînt foarte numeroase. Menționăm cîteva dintre cele mai bine studiate: reacții catalizate de fumarază[1]), de colinesterază și xantinoxidază[2,3]).

Cunoașterea constantelor de disociere sugerează natura grupelor din complex și din enzima liberă arătînd care sînt cele afectate de complexare deci ne dau informații despre grupele care sînt active. Astfel, pepsina, spre exemplu, are valoarea $K_b = 2{,}2$. Aceasta trebuie să cores-

[1]) V. Massey, R. A. Alberty, *Biochim.Biophys. Acta*, **13**, 354 (1954).
[2]) M. Dixon, *Biochem. J.*, **55**, 161 (1953).
[3]) K. J. Laidler. *Trans. Faraday,Soc.*, **51**, 550 (1955).

pundă unei grupe carbonil, fiind unica grupare organică care ionizează atît de ușor. Multe enzime, printre care tripsina[1]), chimotripsina[2], colinesteraza[3]), care au un $pK = 7{,}2$ sugerează ionizarea unui proton atașat la atomul de azot dintr-un inel imidazolic



Tratarea teoretică devine mai complicată în cazul unei reacții reversibile în care pH-ul afectează în mod diferit abilitatea enzimei de a cataliza reacțiile directe și inverse. Un exemplu în acest sens este fumaraza studiată în special de Alberty[4]), pentru care s-a sugerat următorul mecanism :

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{F} & & & & \text{M} \\ & & \text{Fumarat} + \text{H}_2\text{O} & & & & \rightleftharpoons \text{malat} \\ \text{E} & & \text{EF} & & \text{EM} & & \text{E} \\ K_b \Updownarrow k_1 & & \Updownarrow K_b' \; k_3 & & \Updownarrow K_b'' \; k_5 & & \Updownarrow K_b \\ \text{F} + \text{EH} & \rightleftharpoons & \text{EHF} & \rightleftharpoons & \text{EHM} & \rightleftharpoons & \text{EH} + \text{M} \\ K_a \Updownarrow k_2 & & \Updownarrow K_a' \; k_4 & & \Updownarrow K_b'' \; k_6 & & \Updownarrow K_a \\ \text{EH}_2 & & \text{EH}_2\text{F} & & \text{EH}_2\text{M} & & \text{EH}_2 \end{array} \qquad \text{(XXVII,1—14)}$$

Constantele de disociere ale celor două tipuri de complecși enzimă-substrat diferă și între ele și de aceea a enzimei libere. Pentru viteza maximă a reacției directe s-a găsit expresia :

$$v_{max} = \frac{\dfrac{k_3 k_5 [\text{E}]_0}{k_3 + k_4 + k_5}}{1 + \dfrac{[\text{H}^+]}{K_a'} + \dfrac{K_b'}{[\text{H}^+]}}, \qquad \text{(XXVII, 1—15)}$$

iar pentru constanta Michaelis :

$$K_M = \frac{\dfrac{k_2 k_5 + k_2 k_4 + k_3 k_5 \; (1 + [\text{H}^+])}{K_a + (K_b/[\text{H}^+])}}{\dfrac{k_1 (k_3 + k_4 + k_5)(1 + [\text{H}^+])}{K_a' + (K_b'/[\text{H}^+])}}. \qquad \text{(XXVII, 1—16)}$$

Valorile pK pentru diferitele constante implicate în echilibrele (XXVII, 1—14) sînt sumarizate în tabloul XXVII—1.

Acestea au sugerat că cele două grupări prototropice ale „părții active" din enzimă sînt reziduuri imidazolice. Constantele de ionizare ale fiecărei grupe diferă apreciabil cînd fumaratul sau malatul sînt legate, căci la formarea unui complex ES sînt captați sau liberați protoni. Această relație dintre ionizarea celor două grupări din „partea activă" și abili-

[1]) J. A. Stewart, L. Quellet, *Canad.J.Chem.*, **37**, 751 (1959).
[2]) K. J. Laidler, M. L. Barnard, *Trans.Faraday Soc.*, **52**, 497 (1956).
[3]) R. M. Krupka, K. J. Laidler, ibid., **56**, 1477 (1960).
[4]) R. A. Alberty, *J.Cell.Comp.Physiol.*, **47**, Supl. 1, 245 (1956).

tatea enzimei de a lega substratul (şi reciproca, legarea substratului schimbă valorile pK ale celor două grupări) este similară cu cazul hemoglobinei în care ionizarea celor două grupări imidazolice determină capacitatea proteinei de a fixa oxigenul. Alberty interpretează datele experimentale obţinute la fumarază prin aceea că existenţa a două grupe ionizabile este esenţială pentru activitatea catalitică, dar numai una dintre ele trebuie să fie protonată. Aşa cum s-a arătat în capitolul XXVI, legătura dublă a fumaratului poate fi considerată polarizată sub influenţa enzimei, astfel că grupa protonată donează un H^+, iar grupa bazică acceptă un proton de la apă, fiind astfel disponibil un OH^- pentru terminarea reacţiei.

TABLOUL XXVII–1

Valorile pK pentru fumarază [1–3]

$pK_a = 6{,}2$	$pK_b = 6{,}8$
$pK'_a = 5{,}3$	$pK'_b = 7{,}3$
$pK''_a = 6{,}6$	$pK''_b = 8{,}4$

1.2. EFECTUL TĂRIEI IONICE

O caracteristică a reacţiilor enzimatice este aceea că vitezele lor sînt sensibile la compoziţia tamponului mediului pentru un pH dat. Un prim efect este de aşteptat din cauza variaţiei tăriei ionice ca urmare a compoziţiei tamponului[4]). Desigur însă, astfel de efecte pot fi atribuite şi legării cu enzima a componentelor din tamponul T încît activitatea enzimei poate fi diminuată sau crescută printr-o asemenea complexare[5–7]). Aceasta înseamnă că la mecanismul enzimă-substrat, spre exemplu în cazul fumarazei, mai trebuie considerate şi următoarele etape:

$$E + T \rightleftharpoons ET$$

$$E + T \rightleftharpoons TE$$

$$TE + S \rightleftharpoons TES \rightleftharpoons TEP \rightleftharpoons TE + P$$

$$TE + T \rightleftharpoons TET$$

Scrierea enzimei la dreapta în complex, indică legarea ei la partea enzimatică, în timp ce scrierea ei la stînga arată că legătura s-a făcut într-o parte învecinată dar care exercită efect asupra cineticii reacţiei. Cînd se consideră ionizarea acestor complecşi s-a văzut că valorile pK calculate din efectul de pH asupra cineticii este de aşteptat să depindă de compoziţia şi concentraţia tamponului ca şi de tăria ionică.

Variaţia tăriei ionice, în general, nu trebuie să afecteze constantele de viteză monomoleculare. Pentru reacţiile bimoleculare, în care sînt implicate specii încărcate, este de aşteptat însă ca ele să fie sensibile la

---

[1]) R. A. Alberty, C. Frieden, *J.Biol.Chem.*, **212**, 859 (1955).
[2]) V. Massey, R. A. Alberty, *Biochim. Biophys. Acta*, **13**, 347 (1954).
[3]) R. A. Alberty, în F. F. Nord ed., „Advances in Enzymology", vol. XVII, New York, 1956, p. 34.
[4]) G. B. Kistiakowski, W. H. R. Shaw, *J.Am.Chem.Soc.*, **75**, 2751 (1953).
[5]) R. A. Alberty, R. M. Bock, *Proc. Natl.Acad.Sci.*, **39**, 895 (1953).
[6]) R. A. Alberty, V. Massey, C. Frieden, A. R. Fuhlbrigge, *J.Am.Chem.Soc.*, **76**, 2485 (1954).
[7]) R. A. Alberty, *J.Am.Chem.Soc.*, **76**, 2494 (1954).

schimbarea tăriei ionice. Într-adevăr, pentru unele reacții enzimatice, cum este și cazul reacției de combinare a ionilor fumarat și malat cu enzima fumaraza, a căror constante de viteză k_2 de ordinul $10^9 - 10^{10}\ M^{-1} \cdot s^{-1}$, (reacții controlate de difuzie) sînt exprimate prin :

$$k_2 = \frac{2\pi N}{1\,000} R_{ES}(D_S + D_E)f, \qquad (XXVII, 1-17)$$

Factorul f ia în considerație interacțiile electrostatice ale speciilor încărcate ce se modifică cu tăria ionică a mediului (vezi cap. XV). În cazul de față există evidență pentru prezența unor forțe atractive care facilitează întîlnirea fumarazei cu substanțele ionice[1]). Dacă în soluție sînt prezenți electroliți, cum este în cazul tampoanelor, ionii enzimei și substratului sînt înconjurați de atmosfera ionică care ecranează sarcinile și reduce mărimea f :

$$f = \frac{z_S z_E e^2}{\varepsilon kTR_{ES}} e^{-\frac{z_S z_E e^2}{\varepsilon kTR_{ES}} - 1}.$$

1.3. EFECTUL TEMPERATURII

Viteza reacțiilor catalizate de enzime este puternic afectată de variația temperaturii. Dacă ea crește peste temperatura camerei, viteza reacției crește și ea, ca la majoritatea reacțiilor chimice, pentru ca la o temperatură destul de moderată creșterea vitezei să înceteze; la temperaturi mai mari chiar scade. Temperatura la care viteza are valoarea maximă depinde de compoziția sistemului și de pH-ul soluției. În orice caz cînd temperatura crește viteza scade foarte repede datorită inactivării enzimei prin denaturarea ei termică. La o temperatură dată viteza de denaturare este minimă pentru un anumit pH și crește rapid la pH-urile extreme ale acestuia.

Pe un domeniu strîmt de temperatură în care denaturarea este neglijabilă ecuația lui Arrhenius poate fi într-o primă aproximație folosită pentru a urmări efectul temperaturii asupra reacțiilor biologice, sub forma folosită de teoria ciocnirilor :

$$k = Pz\, e^{-E/RT},$$

în care factorul steric $P < 1$. În multe cazuri însă o astfel de reprezentare apare din două segmente liniare de pante diferite. O serie de autori[2-4]) care s-au ocupat de aceste studii arată că o astfel de reprezentare poate fi interpretată dacă se ia în considerare că enzima constă din două forme, una activă și alta inactivă care sînt în echilibru. Forma inactivă rezultă

---

[1]) G. G. Hammes, R. A. Alberty, *J.Phys.Chem.*, **63**, 274 (1959).
[2]) G. B. Kistiakowski, R. Lumry, *J.Am.Chem.Soc.*, **71**, 2006 (1949).
[3]) M. F. Morales, *J.Cell.Comp. Physiol.*, **30**, 303 (1947).
p. 100,
[4]) H. Eyring, R. Lumry, J. W. Woodbury, „Record of Chemical Progress", 1949, p. 100.

din denaturarea termică sau din combinarea ei cu inhibitorii. Urmează deci că la temperaturi joase sau în absenţa inhibitorului, reacţia poate fi caracterizată prin energia de activare adevărată, E. În schimb la temperaturi mai mari sau în prezenţă de inhibitor, energia de activare observată va fi $(E - \Delta H)$, în care ΔH este căldura de reacţie pentru echilibrul dintre forma activă şi inactivă. Această ipoteză prevede o reprezentare fie liniară, fie cu o încurbare continuă, cu energie de activare mai mică la temperaturi mai mari.

Rezultate mai interesante pare să aducă aplicarea teoriei stării de tranziţie la reacţiile enzimatice, care permite evaluarea tuturor parametrilor de activare. Lu Valle şi Goddard[1]) au făcut o serie de calcule interesante privitoare la limitele acestor parametri în procesele biologice. Eyring şi colab.[2]) au extins teoria stării de tranziţie chiar la procese cu mult mai complexe, cum sînt conducţia impulsurilor în ţesutul nervos, transferul substanţelor prin membrane şi alte procese fiziologice.

Teoria stării de tranziţie a fost cel mai bine aplicată la cinetica denaturării proteinelor pe care o putem reprezenta prin ecuaţia :

$$P \rightleftharpoons \overset{*}{P} \rightleftharpoons P_{den} \qquad (XXVII, 1-18)$$

în care P este proteina nativă, $\overset{*}{P}$ complexul activat, iar P_{den} produsul proteinic denaturat care de obicei este ireversibil denaturat. Constanta de viteză determinată experimental la cîteva temperaturi conduce la evaluarea energiei de activare care este imediat convertită în $\Delta\overset{*}{H}$ din care rezultă $\Delta\overset{*}{S}$. În tabloul XXVII—2 au fost calculaţi parametrii de activare ai reacţiei monomoleculare de denaturare termică pentru un număr de proteine şi enzime.

TABLOUL XXVII—2

Parametrii de activare pentru denaturarea termică a proteinelor

Proteina	T, °C	$\Delta\overset{*}{G}$, kcal/mol	$\Delta\overset{*}{H}$, kcal/mol	$\Delta\overset{*}{S}$, cal /mol, grad
Insulină	80	27,20	35,60	23,8
Tripsină	50	25,70	40,00	44,7
Emulsină	60	23,20	45,00	65,3
Solanaină	60	25,10	61,30	109
Hemoglobină	60,5	24,70	75,60	153
Leucozină	55	23,62	84,30	175
Invertază	50	25,50	110,40	263
Vibriolizină	50	22,70	128,00	326
Tetanolizină	50	24,35	172,60	459
Hemolizină	50	24,60	198,60	537

[1]) J. E, Lu Valle, D. R. Goddard, *Quart.Rev.Biol.*, 23, 197 (1948).

[2]) F. H. Johnson, H. Eyring, M. J. Polissar, „The Kinetic Basis of Molecular Biology", New York, 1952.

Este de observat că $\Delta\overset{*}{G}$ oscilează în jurul unei anumite valori constante pentru cel mai mare număr de reacții, căci valorile mari ale lui $\Delta\overset{*}{H}$ sînt compensate de valorile mari ale lui $\Delta\overset{*}{S}$, de aceea experimental s-a găsit că denaturarea acestor proteine are loc cu viteze comparabile.

Stearn[1]) s-a ocupat de inactivarea termică reversibilă a tripsinei. Parametrii ΔG, ΔH și ΔS pentru o astfel de reacție se referă la echilibrul global compus din cele două procese, direct și invers. Măsurînd echilibrul dintre tripsina nativă și cea denaturată pentru care Mirski și Anson[2]) găsesc valoarea 7,20, rezultă imediat $\Delta G = 1{,}269$ cal.mol^{-1}. Aceiași autori măsoară și pe ΔH pentru care au obținut valoarea 67 000 cal·mol^{-1}. ΔS rezultă imediat: 213,1 cal·mol^{-1}·grad^{-1}. Energia de activare a procesului direct a fost determinată de Pace[3]) pentru reacția directă $E_d =$ $=40\,800$ cal·mol^{-1}, ceea ce corespunde la un $\Delta\overset{*}{H} = 40\,160$ cal·mol^{-1}. Cum valoarea lui k_d este cunoscută, $2{,}83 \cdot 10^{-5}$, rezultă imediat $\Delta\overset{*}{G}_d = 25\,700$ cal·mol^{-1} și $\Delta\overset{*}{S}_d = 44{,}7$ cal·mol^{-1}·grad^{-1}.

Cu aceste valori se obțin toți parametrii pentru reacția inversă, spre exemplu, din relația:

$$\Delta G = \Delta\overset{*}{G}_d - \Delta\overset{*}{G}_i,$$

de unde $\Delta\overset{*}{G}_i = 27\,000$ cal·mol^{-1}. Similar se obțin $\Delta\overset{*}{H}_i = -27\,000$ cal·mol^{-1} și $\Delta\overset{*}{S}_i = -168{,}4$ cal·mol^{-1}·grad^{-1}. Valoarea mare negativă a lui $\Delta\overset{*}{H}_i$ este balansată printr-o pierdere la fel de mare pentru entropie astfel că $\Delta\overset{*}{G}_i$ este de același ordin de mărime cu $\Delta\overset{*}{G}_d$ și vitezele sînt aproape egale în ambele direcții. Din aceste valori s-a calculat constanta de viteză $k_i =$ $=4{,}3 \cdot 10^{-6}$ într-o bună concordanță cu valoarea $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ obținută din constanta de echilibru K și constanta de viteză k_d.

Stearn asociază valorile mari pozitive ale variației entropiei cu denaturarea proteinei în sensul că dacă nu are loc o descompunere înseamnă că se rup legăturile slabe de hidrogen în timpul denaturării. El consideră că la început, sînt rupte relativ puține astfel de legături, ceea ce aduce o variație mică în configurație și deci creșteri mici ale entropiei. Acest proces continuă pînă cînd molecula este atît de slăbită încît la un moment dat ruperea numai a cîtorva legături în plus se soldează cu distrugerea structurii însoțită de o creștere mare a entropiei. Stearn a efectuat un calcul ingenios al entropiei de activare la astfel de procese. El a presupus că ficare legătură ruptă implică un $\Delta H = 5\,000$ cal și un $\Delta S = 12$ cal·grad^{-1}. În acest caz, $\Delta\overset{*}{H}$ determinat experimental dacă se împarte la 5 000, se obține o măsură a numărului de legături rupte. Această valoare multiplicată cu 12 conduce la o valoare $\Delta\overset{*}{S}$ într-o bună concordanță cu valoarea obținută experimental.

---

[1]) A. E. Stearn, în F. F. Nord et., „Advances in Enzymology", vol. IX, 1949, p. 25.
[2]) A. E. Mirski, M. L. Anson, *J.Gen. Physiol.*, **17**, 393 (1934).
[3]) J. Pace, *Biochem*, J., **24**, 606 (1930).

Dacă în teoria simplă a lui Michaelis—Menten se aplică teoria stării de tranziţie, schema de reacţie va fi reprezentată prin :

$$E + S \rightleftharpoons (\overset{*}{ES})_1 \rightleftharpoons (ES) \rightleftharpoons (\overset{*}{ES})_2 \rightarrow E + P$$

în care apar stările de tranziţie $(\overset{*}{ES})_1$ şi $(\overset{*}{ES})_2$ în afară de complexul enzimă-substrat ES. Ea poate fi vizualizată prin diagrama profilului de energie din figura XXVII—4.

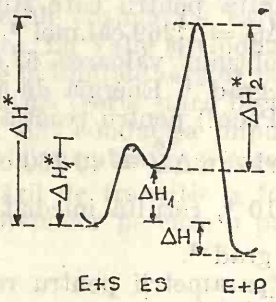


Fig. XXVII — 4. — Profilul de energie ce ilustrează relaţia dintre ΔH, $\Delta \overset{*}{H}_2$ şi $\Delta \overset{*}{H}$ ca funcţie de extinderea reacţiei.

Aşa cum s-a arătat în capitolul anterior, la o astfel de reacţie enzimatică se pot măsura vitezele iniţiale pe un domeniu limitat de temperatură în care denaturarea încă nu este sesizabilă. Pentru a înţelege semnificaţia valorii experimentale ΔH din figura XXVII—4 este necesar a avea informaţii despre mărimea constantelor de viteză şi a face măsurări cu privire la efectul temperaturii asupra lui K_M sau v_{max}. Astfel, dacă $K_M = k_2/k_1$, măsurările de temperatură se fac asupra unui echilibru adevărat din care rezultă ΔH_1; ΔG_1 poate fi calculat din constanta de echilibru K_M, iar ΔS_1 rezultă nemijlocit din relaţia :

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 .$$

Toţi aceşti parametri se referă la reacţia totală şi nu pot da informaţii despre parametrii de activare, $\Delta \overset{*}{H}_1$, $\Delta \overset{*}{G}_1$ şi $\Delta \overset{*}{S}_1$.

Dacă $K_M = k_3/k_1$, reprezentarea grafică $\lg K_M$ vs $1/T$ dă diferenţa între căldurile de activare ale proceselor de disociere şi formare a complexului ES, de exemplu : $\Delta \overset{*}{H}_2 - \Delta \overset{*}{H}_1$. Deoarece $v_{max} = k_3[E]_0$ efectul de temperatură asupra lui v_{max} duce la valoarea lui $\Delta \overset{*}{H}_2$ cu condiţia ca, molalitatea enzimei $[E]_0$ să fie cunoscută. Cunoscînd pe $\Delta \overset{*}{H}_2$, rezultă imediat $\Delta \overset{*}{H}_1$. Acest parametru mai poate fi obţinut efectuînd măsurări la concentraţii mici ale substratului cînd $v = k_3[E]_0/K_M = k_1[E]_0$.

Folosind tehnica curgerii, Bonnichsen[1]) a studiat efectul temperaturii asupra combinării dintre H_2O_2 şi catalază găsind pentru energia

[1]) R. Bonnichsen, B. Chance, H. Theorell, *Acta.Chem.Scand.*, 1, 685 (1947).

de activare, valoarea de 1,7 kcal/mol, adică un $\Delta H_1 = 1{,}1$ kcal/mol, ceea ce arată posibilitatea unei enzime de a micșora energia de activare cu circa 17 kcal/mol.

Dacă K_M este o funcție de toate trei constantele de viteză atunci reprezentarea $\lg K_M$ [vs $1/T$ duce la un $\Delta H'$ compus din ΔH, $\Delta \overset{*}{H}_1$ și $\Delta \overset{*}{H}_2$.

Cînd se lucrează la concentrație mare de substrat, ruperea complexului enzimă-substrat este limitativă de viteză și reprezentarea ecuației lui Arrhenius conduce la $\Delta \overset{*}{H}_2$. Valorile $\Delta \overset{*}{H}_2$ sînt totdeauna pozitive, în timp ce ale lui $\Delta \overset{*}{S}_2$ sînt negative. Laidler explică această variație de entropie negativă prin creșterea polarității în timpul formării complexului activat $(ES)_2$ cu o creștere concomitentă a solvatării.

Mai dificil sînt de obținut valorile termodinamice ale reacției de formare a complexului enzimă-substrat ES. La concentrații mici ale substratului, reprezentarea $\lg K_M$ vs $1/T$ va conduce la $\Delta \overset{*}{H}_1$ cu condiția ca $k_3 \gg k_2$ și atunci entropia de activare $\Delta \overset{*}{S}_2$ este negativă. Cînd entropia de activare este pozitivă probabil se referă la $\Delta \overset{*}{S}_1$ pentru formarea reversibilă a lui ES (în acest caz $k_2 \gg k_3$ și $K_M = k_2/k_3$).

În tabloul XXVII—3 sînt consemnate trei reacții catalizate de enzimă, ca și de alți catalizatori, cu valorile corespunzătoare ale constantei de viteză, coeficientului preexponențial și al energiei de activare.

TABLOUL XXVII—3

Date cinetice asupra unor reacții enzimatice

Reacția	Catalizator	T, °C	k	A	E kcal/mol
			$M^{-1} \cdot s^{-1}$		
Hidroliza ureei	H_3O^+	62,0	$7{,}4 \cdot 10^{-7}$	$1{,}8 \cdot 10^{10}$	24,6
„	urează	20,8	$5 \cdot 10^{6}$	$1{,}7 \cdot 10^{13}$	6,8
Hidroliza adenozin trifosfatului	H_3O^+	40,0	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$	$2{,}4 \cdot 10^{9}$	21,2
„	miosină	25,0	$8{,}2 \cdot 10^{6}$	$1{,}6 \cdot 10^{22}$	21,1
Desc. de H_2O_2	—	22,0	10^{-7}	10^{6}	17—18
„ „	Fe^{++}	22,0	56,0	$1{,}8 \cdot 10^{9}$	10,1
„ „	catalază	22,0	$3{,}5 \cdot 10^{7}$	$6.4 \cdot 10^{8}$	1,7

1.4. EFECTUL PRESIUNII

O altă dovadă a validității aplicării stării de tranziție la procesele enzimatice este răspunsul vitezei de reacție la presiune[1]). Se știe că, la presiune constantă :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S,$$

[1]) H. Theorell, *Enzymologya*, 12, 250 (1941).

care permite introducerea volumului şi presiunii în ecuaţiile deduse prin teoria stării de tranziţie. Să notăm cu : $[E]_0$ concentraţia iniţială şi deci totală a enzimei, $[E]_{den}$ concentraţia enzimei denaturate, $[E]_{nt}$ concentraţia enzimei native, [S] concentraţia de substrat şi $C = k_B/h$ (k_B fiind constanta lui Boltzmann, iar h constanta lui Planck).
Fie k_1, ΔH şi ΔS = constanta de viteză, entalpia, respectiv entropia de activare a reacţiei catalizată de enzimă, iar K, ΔH şi ΔS, constanta de echilibru, entalpia şi entropia de activare pentru echilibrul $E_{nt} \rightleftharpoons E_{den}$. Atunci k_1 este :

$$k_1 = CT[E]_{nt}[S]\, e^{-\Delta \overset{*}{E}/RT}\, e^{-P\Delta \overset{*}{V}/RT}\, e^{\Delta \overset{*}{S}/R}. \qquad \text{(XXVII, 1—19)}$$

Cum :

$$k = e^{-\Delta \overset{*}{E}/RT}\, e^{-P\Delta \overset{*}{V}/RT}\, e^{\Delta \overset{*}{S}/R},$$

$$k_1 = \frac{C'Te^{-\Delta \overset{*}{E}/RT}\, e^{P\Delta \overset{*}{V}/RT}}{1 + e^{-\Delta \overset{*}{E}/RT} e^{P\Delta \overset{*}{V}/RT} e^{\Delta \overset{*}{S}/R}}. \qquad \text{(XXVII, 1—20)}$$

Pentru reacţiile chimice obişnuite care implică specii simple se ştie că variaţia de volum nu este mare, aproximativ 2—15 ml (vezi cap. XX). Pentru moleculele mai voluminoase însă, variaţia de volum este mai mare şi efectul presiunii mult mai pronunţat. Astfel, Campbell şi Johnson[1,2]) determină o creştere a volumului de 50 ml/mol pentru efectul de presiune asupra reacţiei antigen (ser de iepure) — anticorp.

Stearn scoate în evidenţă faptul că efectul de temperatură duce rareori la schimbarea semnului lui $\Delta \overset{*}{H}$, deoarece dacă reacţia decurge cu o viteză măsurabilă, $\Delta \overset{*}{G}$ va fi pozitiv şi numai rareori $\Delta \overset{*}{S}$ poate depăşi efectul lui $\Delta \overset{*}{H}$. Pe de altă parte, $P\Delta \overset{*}{V}$ poate creşte sau descreşte fără schimbarea semnului lui $\Delta \overset{*}{G}$.

Activarea şi denaturarea moleculei native de enzimă, ca şi acţiunea anumitor inhibitori se crede că produc o creştere a volumului enzimei, ca şi cum în aceste situaţii enzima s-ar desfăşura expunînd o suprafaţă mai mare. Johnson şi colab [2,3]) au arătat că prin creşterea presiunii aceste procese pot fi inversate. Dacă se analizează efectul temperaturii la două presiuni net diferite, se constată comportarea ilustrată în figura XXVII—5, unde ca măsură a vitezei s-a utilizat intensitatea luminescenţei bacteriei „fosforescens vibrio".

Efectul presiunii asupra enzimelor a mai fost studiat şi de alţi cercetători [3]) folosind tripsina, chimotripsina, pepsina şi chimotripsino-

---

[1]) D. H. Campbell, F. H. Johson, *J.Am.Chem.Soc.*, **68**, 725 (1946).
[2]) F. H. Johnson, D. H. Campbell, *J.Biol.Chem.*, **163**, 689 (1946).
[3]) A. L. Curl, E. F. Jansen, *J.Biol.Chem.*, **184**, 45 (1950) ; **185**, 713 (1950).

genul. Ei au ajuns la concluzia că efectul presiunii p poate fi exprimat prin următoarea schemă:

$$E_i \xleftarrow{(p)} E_a \underset{(OH^-)}{\overset{p \text{ sau } (H^+)}{\rightleftharpoons}} E_r \qquad \text{(XXVII, 1—21)}$$

Aceasta înseamnă că echilibrul dintre enzima activă E_a și forma ei inactivă reversibilă E_r este controlată de pH, activitatea optimă fiind în dome-

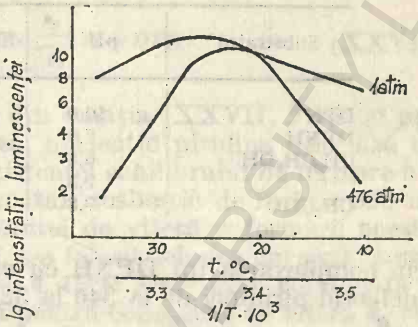


Fig. XXVII—5.— Efectul presiunii și temperaturii asupra intensității luminiscenței emisă de bacteria „fosforescens vibrio".

niul alcalin. Dacă forma activă a enzimei este mai desfășurată, atunci presiunea va deplasa echilibrul către forma inactivă E_r. Datorită faptului că a fost pusă în evidență și o formă inactivă E_i trebuie să se presupună și existența unui proces unidirecțional de inactivare.

2. ANALIZA UNOR REACȚII ENZIMATICE

În cele ce urmează vom exemplifica prin cîteva reacții concrete unele din cazurile a căror tratare teoretică a făcut obiectul capitolelor XXVI și XXVII.

I. *Reacția dehidrogenazei alcoolice* (ADH):

$$CH_3 - CH_2OH - DPN^+ \overset{K}{\rightleftharpoons} CH_3 - CHO + DPNH + H^+ \qquad \text{(XXVII, 2—1)}$$

studiată de Theorell și colab.[1-5]). care au izolat dehidrogenaza alcoolică cristalină ($M = 84\,000$) din ficat de cal. Constanta de echilibru K s-a găsit de ordinul 10^{-11}. Studiul ei de la stînga la dreapta prin deplasarea nefavorabilă a echilibrului, s-a realizat schimbînd pH-ul la 9—9,5 sau adăugînd semicarbazidă care să trapeze acetaldehida. Măsurătorile experimentale de complexare a nucleotid piridinei s-au axat pe absorbția DPNH-ului (nu și a DPN-ului) la 340 nm. Primele studii s-au referit la măsurarea vitezei inițiale v_0 a reacției în ambele direcții ca funcție de concentrațiile

---

[1]) H. Theorell, R. Bonnichsen, *Acta Chem.Scand.*, 5, 1105 (1951).
[2]) H. Theorell, B. Chance, *Acta Chem.Scand.*, 5, 1127 (1951).
[3]) H. Theorell, în D. E. Green ed., „Currents in Biochemical Research", New York, 1956, p. 293.
[4]) H. Theorell, în F. F. Nord ed., „Advances in Enzymology", vol. XX, New York, 1958, p. 31.
[5]) E. Rocher, *J.Biol.Chem.*, **184**, 313 (1950).

de DPN, DPNH, etanol şi acetaldehidă. S-au calculat astfel v_{max} şi K_M, de unde a rezultat că valoarea lui K_M în raport cu fiecare substanţă este o funcţie complicată a constantelor de viteză individuale.

În tabloul XXVII—4 sînt prezentate datele obţinute experimental din astfel de determinări.

TABLOUL XXVII—4

Substratul	pH	$K_M \cdot 10^{-6}$ M	v_{max} M · s^{-1}
DPN	10,0	17	2,6
DPNH	7,0	17	43,0
CH_3CH_2OH	6,8	1 200	1,2
	9,8	2 000	3,1
CH_3CHO	7,8	120	50

Prin complexarea lui DPNH cu enzima apare o deplasare a spectrului nucleotid-piridinei de la 340 la 325 nm, aşa cum se vede în figura XXVII—6.

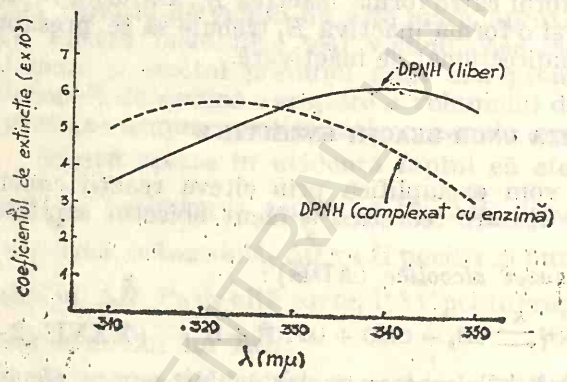


Fig. XXVII—6.— Spectrul de absorbţie al DPNH-ului liber şi complexat cu enzimă.

În această complexare este foarte probabil ca o grupă sulfhidril din proteină să fie implicată în legarea coenzimei, deoarece dacă se adaugă benzoatul *p*-cloromercuric, spectrul pune în evidenţă din nou DPNH liber.

În ceea ce priveşte compoziţia acestui complex E-DPNH, titrarea enzimei cu DPNH a condus la 2 moli DPNH pentru un mol de enzimă în domeniul de pH : 7—9 cu o constantă de disociere de 10^{-7} M în timp ce la pH = 10 se formează un complex 1 : 1.

DPN de asemenea poate complexa cu enzima, fără însă a se pune în evidenţă vreo deplasare a benzii de absorbţie de la 260 nm. Deoarece DPNH este mult mai puternic legat de enzimă în complex decît DPN, reacţia totală de echilibru (XXVII, 2—1) poate fi variată substanţial în prezenţa unei cantităţi mari de enzimă.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În concordanță cu rezultatele experimentale disponibile, Theorell și Chance au elaborat următorul mecanism de reacție:

$$E + DPNH \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} E - DPNH \qquad (XXVII, 2-2)$$

$$E - DPNH + H^+ + CH_3CHO \underset{k_6}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} E - DPN + CH_3CH_2OH \qquad (XXVII, 2-3)$$

$$E - DPN \underset{k_5}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} E + DPN \qquad (XXVII, 2-4)$$

care se referă la reacția inversă din ecuația (XXVII, 2—1) și presupune că în procesul limitativ de viteză, nucleotid piridina disociază din complexul cu enzima. O dovadă a existenței echilibrului de formare a complexului enzimă-substrat este și punctul izosbestic de la $\lambda = 328$ nm.

Pentru determinarea constantei de viteză a formării acestui complex k_1 care este un proces rapid, s-a folosit tehnica curgerii stopate (vezi cap. XXI) și s-a găsit valoarea $4 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot s^{-1}$ care combinată cu constanta de disociere de mai sus dă pentru constanta de viteză $k_2 = 0{,}4\ s^{-1}$.

Din mecanismul elaborat, lui K_M îi revine semnificația raportului k_3/k_1. Ea nu este deci o adevărată constantă de disociere ci este corelată cu constantele legate de afinitatea enzimei E față de DPNH și DPN. Cum $K_M = \frac{k_3}{k_1}$ și k_1 s-a determinat, rezultă imediat k_3 a cărei valoare este de $68\ s^{-1}$.

Constanta de disociere pentru complexul E-DPN este de aproape 100 de ori mai mare decît pentru E-DPNH, deci $\sim 10^{-5}$ M. Aceasta corelată cu valoarea lui k_3 de mai sus, conduce la un k_5 de aproximativ $7 \cdot 10^6\ M^{-1} \cdot s^{-1}$.

În condiții de deplasare la stînga a echilibrului (XXVII, 2—1) pentru pH = 7 (cînd $k_6 \ll k_4$) s-a estimat o valoare de $\sim 10^4$ pentru k_6, iar pentru k_4 o valoare de $3{,}4 \cdot 10^{12}\ M^{-1} \cdot s^{-1}$.

Acuratețea determinărilor valorilor constantelor de viteză individuale, a fost confirmată prin constanta de echilibru K_{echil} a reacției generale (XXVII, 2—1) căci:

$$K_{echil.} = \frac{\Pi k_{direct}}{\Pi k_{invers}} = \frac{k_2 k_5 k_6}{k_1 k_3 k_4}. \qquad (XXVII, 2-5)$$

Introducerea valorilor corespunzătoare pentru constantele de viteză, dă o valoare $K_{echil.} = 3 \cdot 10^{-11}$, adică într-o foarte bună concordanță cu valoarea K a reacției (XXVII, 2—1) determinată ca atare.

II. *Reacțiile peroxidatice ale catalazei*

O reacție peroxidatică este definită ca reacția dintre o hemoproteină cu o moleculă peroxidică și o moleculă donoare care se oxidează, reacție în care nu se degajă oxigen. În această categorie intră oxidarea alcoolilor

şi a substanţelor înrudite ca derivatul metilic sau etilic al apei oxigenate, CH_3OOH, respectiv C_2H_5OOH. Formarea enzimei-substrat ca şi dispariţia ei prin reacţie cu donorul se încadrează la schemele (XXVI, 3—8) şi (XXVI, 3—9). Viteza de dispariţie a derivaţilor alchilici ai apei oxigenate în prezenţa catalazei şi alcoolului a fost urmărită uşor spectrofotometric la $\lambda = 250$ nm găsindu-se o cinetică zero moleculară.

Variaţia concentraţiei complexului verde enzimă-substrat se urmăreşte tot spectrofotometric. Agner şi Theorell[1]) arată că formiatul inhibă activitatea catalazei.

Spectrul de absorbţie al complexului enzimă-substrat de culoare verde a fost înregistrat spectrofotometric folosind o metodă de curgere la 4°C, temperatură la care intermediarul este suficient de stabil. În figura XXVII—7 sînt prezentate spectrele de absorbţie ale complecşilor comparativ cu spectrul catalazei necomplexate.

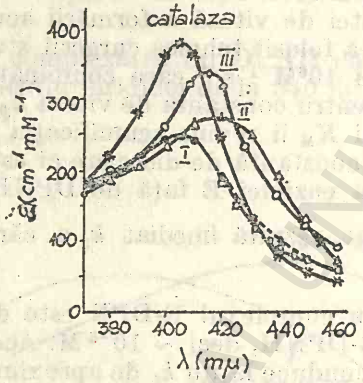


Fig. XXVII—7.— Banda Soret a complexului primar *I* (substratul într-o concentraţie de cinci ori mai mare ca a enzimei), a complexului secundar *II* (în exces de substrat) şi a complexului terţiar *III* (prin adaos de H_2O_2 la complexul *II*).

Pentru a confirma că mecanismul de reacţie decurge conform schemelor (XXVI, 3 — 8) şi (XXVI, 3 — 9), trebuie să se arate că viteza de formare a complexului creşte cu concentraţia substratului, în concordanţă cu relaţia :

$$k_1 = \left(\frac{1}{[E]_0 - [ES][S]_0} \right) \frac{d[ES]}{dt}. \qquad \text{(XXVII, 2—6)}$$

Figura XXVII—8 confirmă acest lucru pentru apa oxigenată substituită cu metil şi etil ; diferenţa între cele două pante arată o abilitate crescută de combinare cu molecula mai mică a derivatului de metil.

Dintr-un alt set de date experimentale rezultă că reacţia este de ordinul unu şi în raport cu enzima, aşa cum cere ec. (XXVII, 2 — 2).

Ordinul de reacţie pentru complexul primar I (catalaza cu derivatul de metil al apei oxigenate) în reacţia cu alcoolii şi alţi derivaţi este redat în figura XXVII — 9).

---

[1]) K. Agner, H. Theorell, *Arch. Biochem.*, **10**, 321 (1946).
[2]) B. Chance, *J. Biol. Chem.*, **179**, 1341 (1949).

Constanta de viteză $k_4(M^{-1}\cdot s^{-1})$ a fost obținută din experimente de curgere stopată și accelerată la pH = 7 cînd s-au găsit următoarele valori pentru : metilenglicol, 1 200 ; etanol și metanol, 910 ; formiat, 450 ; etilenglicol, 17 ; n-propanol, 10. Dreptele care se obțin la 45° arată că

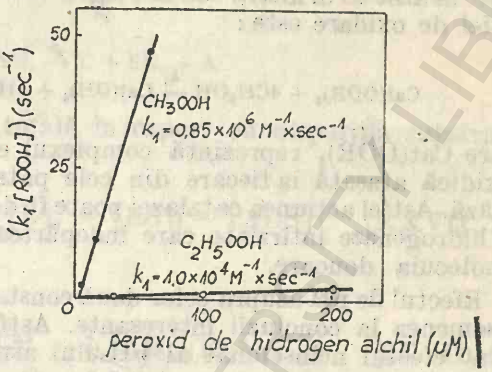


Fig. XXVII—8.— Constanta de viteză de ordinul I (pentru reacția dintre catalază și alchil derivații apei oxigenate) crește liniar cu concentrația substratului.

reacția complexului I cu diverse molecule donoare este de ordinul II. Este de menționat că viteza reacției de formare a complexului enzimă-substrat este mult mai mare decît viteza de reacție dintre complex și acești donori ($k_1 \gg k_4$). Rezultate practic similare s-au obținut și de la complexul catalază—H_2O_2.

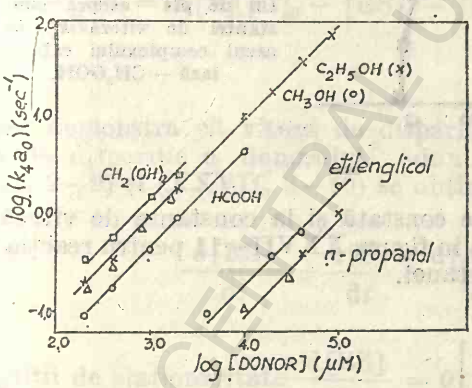


Fig. XXVII—9.— Creșterea constantei de viteză de ordinul I cu concentrația donorilor pentru reacția complexului primar catalază — C_2H_5OOH.

Din datele cinetice privind reacțiile peroxidatice ale catalazei s-au desprins următoarele trăsături :

— substratul trebuie să fie apă oxigenată monosubstituită sau nesubstituită ; peroxidul disubstituit nu reacționează cu catalaza[1]), deci un hidrogen trebuie să fie neapărat liber la grupa peroxidică ;

— natura moleculei donoare este importantă. Astfel, formaldehida, metilenglicolul, acidul formic sînt rapid oxidate, în timp ce acetaldehida sau acidul acetic reacționează cu viteze mici, diferind între ele de circa 1 000 de ori. Deosebirea structurală esențială dintre ele este că ultimelor

[1]) K. G. Stern, *J.Gen.Physiol.*, 20, 631 (1937).

două substrate le lipseşte un atom de hidrogen legat la carbonul carbonilic. Astfel, deoarece catalaza are o specificitate generală pentru alcooli, grupele necesare în molecula donoare sînt un atom de hidrogen şi un oxidril ataşaţi la acelaşi atom de carbon. Alte date arată că aceste grupe pot fi ataşate la azot ca în nitriţi sau la oxigen ca în H_2O_2. Ecuaţia chimică pentru o astfel de oxidare este :

$$Cat(OOR)_4 + 4CH_3OH \xrightarrow{k_4} Cat(OH)_4 + 4HCHO + 4ROH \qquad (XXVII, 2-7)$$

în care $Cat(OOR)_4$ reprezintă complexul enzimă-substrat cu o moleculă peroxidică ataşată la fiecare din cele patru hematine independente de catalază. Astfel acţiunea catalazei poate fi descrisă, în general, ca aceea a unei hidrogenaze întîrziate care îndepărtează doi atomi de hidrogen de la molecula donoare.

Efectul de pH asupra celor două constante de viteză k_1 şi k_4 a condus de asemenea la concluzii interesante. Astfel, în figura XXVII — 10 este ilustrat efectul neînsemnat al pH-ului asupra constantei de viteză de ordinul II, k_1, care pe domeniul 2,2 — 11 este practic neafectată.

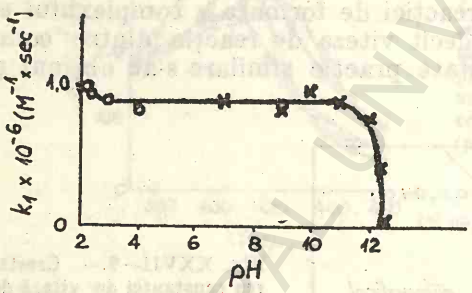


Fig. XXVII—10.— Efectul de pH asupra constantei de viteză k_1 în cazul complexului catalază — CH_3OOH.

O comportare similară se constată şi la constanta de viteză k_4 pe domeniul de pH 4—10, arătată în figura XXVII—11 pentru reacţia dintre complexul catalază—H_2O_2 şi etanol.

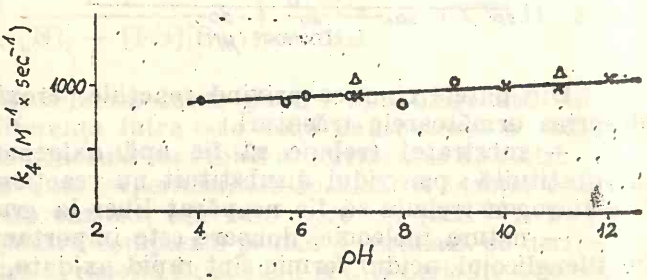


Fig. XXVII—11.— Efectul de pH asupra constantei de viteză k_4 a reacţiei dintre complexul catalază — H_2O_2 şi etanol.

Această independenţă de pH a valorii constantei de viteză k_4 sugerează că hidrogenul atomic şi ionii oxidril nu sînt implicaţi în reacţia dintre complex şi molecula donoare.

Rezultatele obținute de la studiile cinetice asupra reacției peroxidatice, aplicînd tratarea lui Michaelis și Menten au condus la următorul mecanism:

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES + AH_2 \xrightarrow{k_4} E + SH_2 + A$$

pentru care ecuația cinetică totală în raport cu dispariția substratului este:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_1[S]([E]_0 - [ES]) - k_2[ES] \qquad (XXVII, 2-8)$$

iar

$$-\frac{d[AH_2]}{dt} = k_4[AH_2][ES] \qquad (XXVII, 2-9)$$

în raport cu consumarea donorului.

Dacă ecuația pentru cinetica de formare a complexului enzimă-substrat este scrisă sub forma:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S]([E]_0 - [ES]) - [ES](k_2 + k_4[AH_2]), \qquad (XXVII, 2-10)$$

se poate demonstra că viteza de dispariție a substratului este aceeași cu cea de dispariție a donorului. Adunînd ecuațiile (XXVII, 2—8), (XXVII, 2—9) și (XXVII, 2—10) se obține relația:

$$\frac{d[ES]}{dt} + \frac{d[S]}{dt} - \frac{d[AH_2]}{dt} = 0. \qquad (XXVII,2-11)$$

În condiții de staționaritate $\frac{d[ES]}{dt} = 0$ sau pentru condiția corelată $\frac{d[S]}{dt} \gg \frac{d[ES]}{dt}$, rezultă:

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[AH_2]}{dt}, \qquad (XXVII, 2-12)$$

adică, cele două viteze fiind egale se vor obține și valori identice ale activității.

Se vede imediat că valorile lui k_1 și k_4 se pot calcula din vitezele $d[S]/dt$ sau $d[AH_2]/dt$.

Constanta lui Michaelis K_M (sau concentraţia substratului pentru jumătate din activitatea maximă) se deduce uşor din ec. (XXVII, 2—10) cînd $d[ES]/dt = 0$ şi se rezolvă în raport cu $[ES]/[E]_0$:

$$\frac{[ES]}{[E]_0} = \frac{[S]}{[ES] + K_M}, \qquad \text{(XXVII, 2—13)}$$

în care $K_M = (k_2 + k_4[AH_2])/k_1$. Cînd $k_4[AH_2] \gg k_2$ se vede că valoarea lui K_M este proporţională cu concentraţia donorului de hidrogen.

Cînd $[S] \gg (k_2 + k_4[AH_2])/k_1$, $[ES] = [E]_0$ şi k_4 se măsoară direct din ecuaţia (XXVII, 2—9), rezultă :

$$k_1 = \frac{1}{[E]_0[AH_2]}\left(-\frac{d[AH_2]}{dt}\right) = \frac{1}{[E]_0[AH_2]}\left(-\frac{d[S]}{dt}\right). \qquad \text{(XXVII, 2—14)}$$

Cînd $[S] \ll (k_2 + k_4[AH_2])$, $[ES] \ll [E]_0$ şi k_1 se măsoară direct din ecuaţia (XXVII, 2—8), dacă se presupune că $k_1[S] \gg k_2$, rezultă :

$$k_4 = \frac{1}{[E]_0[S]}\left(\frac{d[S]}{dt}\right) = \frac{1}{[E]_0[S]}\left(\frac{d[AH_2]}{dt}\right). \qquad \text{(XXVII, 2—15)}$$

În cazul reacţiilor peroxidazelor sau catalazelor este dificilă o astfel de determinare numai din studii de cinetică formală deoarece k_2, k_4 şi k_1 sînt necunoscute, iar inegalitatea $[S] \gg (k_2 + k_4[AH_2])$ poate fi satisfăcută numai prin „saturarea" enzimei cu substrat ($[ES] \to [E]_0$). Dar în acest caz nu se obţine o curbă simplă de saturaţie ci o curbă cu maxim datorită inactivării enzimei[1]). De aceea, doar măsurările cinetice spectroscopice asupra preechilibrului de formare a complexului enzimă substrat pot rezolva problema, deoarece este măsurat direct raportul $[S]/[E]_0$ şi atunci k_4 sau k_1 pot fi uşor calculate din ecuaţiile (XXVII, 2—14) şi (XXVII, 2—15).

Desigur şi mai convenabilă este măsurarea directă a valorii k_1, spre exemplu printr-o metodă de curgere. Din ecuaţia (XXVII, 2—10) pentru concentraţii mici de complex :

$$k_1 = \frac{1/([E]_0 - [ES])\,[S]}{\dfrac{d[ES]}{dt}}. \qquad \text{(XXVII, 2—16)}$$

Valoarea constantei de viteză k_4 poate fi măsurată direct din cinetica complexului enzimă-substrat după cum urmează. Din ecuaţia (XXVII, 2—11) rezultă :

$$\frac{d[ES]}{dt} + \frac{d[S]}{dt} = -k_4[ES][AH_2],$$

[1]) P. I. G. Monn, *Biochem.J.*, **24**, 91 (1931).

care integrată în limitele 0 și t duce la :

$$[S] = [S]_0 - [ES] - k_4 [AH_2]_0 \int_0^t [ES]\, dt + C,$$

pentru o valoare constantă a lui $[AH_2] = [AH_2]_0$.

O integrală definitivă se obține integrînd între limitele $t = 0$ cînd $[S] = [S]_0$ și $t = \infty$ cînd $[S] = 0$ și $[ES] = 0$. Astfel :

$$k_4[AH_2]_0 \int_0^\infty [ES]\, dt = [S]_0 - [S] - [ES] \Big| \begin{matrix} [S] = 0, & [ES] = 0 \\ [S] = [S]_0, & [ES] = 0 \end{matrix}$$

și atunci :

$$k_4 = \frac{[S]_0}{[AH_2]_0 \int_0^\infty [ES]\, dt}. \qquad \text{(XXVII, 2—17)}$$

Rezultă că valoarea lui k_4 se obține împărțind raportul concentrațiilor inițiale ale substratului și donorului la suprafața de sub curba cinetică a complexului enzimă-substrat. Această arie poate fi ușor evaluată[1]) din produsul dintre valoarea maximă a concentrației complexului, $[ES]_{max}$ și $t_{1/2}$ deci :

$$k_4 = \frac{[S]_0}{[AH_2]_0\, [ES]_{max}\, t_{1/2}}. \qquad \text{(XXVII, 2—18)}$$

Efectul constantei de viteză k_2 asupra acurateții valorii lui k_4 (cînd k_2 are valori mari) a fost stabilit de Higgins[2]). În ecuația (XXVII, 2—19) termenul din paranteză corectează valoarea lui k_4 ținînd seama de aportul lui k_2 :

$$k_4 = \frac{[S]_0}{[AH_2]_0\, [ES]_{max}\, t_{1/2}} \left(1 - \frac{(1 - [AH_2])\, k_2}{k_1 [S]_0 + k_4 [AH_2]_0 + k_2}\right). \qquad \text{(XXVII, 2—19)}$$

Cele două constante de viteză k_1 și k_4 putînd fi determinate experimental furnizează o măsură a activității enzimei.

III. *Reacția catalitică*

Se definește drept reacție catalitică în sistemul considerat, reacția dintre hemoproteină și H_2O_2 care conduce la o moleculă de apă cu degajare de O_2. Într-adevăr, dacă peste catalază se adaugă H_2O_2, aceasta se descompune foarte rapid în H_2O și O_2 datorită funcției catalitice a catalazei, deosebită de funcția peroxidatică descrisă la punctul anterior. Una

---

[1]) B. Chance, *J. Biol. Chem.*, **151**, 553 (1943).
[2]) J. Higgins, Ph. D. thesis, University of Pensylvania, 1959.

dintre cele mai convingătoare dovezi[1]) asupra mecanismului funcţiei catalitice este adusă de experimentele asupra activităţii peroxidatice a complexului primar catalază-ROOH (peroxizii de alchil hidrogen nu sînt descompuşi în oxigen şi în alcool de către soluţiile diluate de catalază). Dacă se adaugă H_2O_2 la complexul primar catalază-peroxid de metil hidrogen, acesta din urmă dispare instantaneu în timp ce H_2O_2 se descompune şi reapare din nou cînd H_2O_2 s-a descompus. Această comportare sugerează că H_2O_2 poate reacţiona cu grupele alchil hidrogen peroxidice legate la hemoproteină (catalază) acţionînd ca un donor faţă de complexul catalază — H_2O_2. Mecanismul activităţii catalitice a acestei enzime poate fi formulat în concordanţă cu aceste experimente, prin următoarea schemă de reacţii:

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES + S \xrightarrow{k_4} E + P$$

care de fapt sînt similare cu cele ale mecanismului activităţii peroxidatice cu deosebirea că AH_2 este înlocuit cu substratul S. Expresia vitezei totale a reacţiei de dispariţie a apei oxigenate este următoarea:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1[S]([E]_0 - [ES]) - k_4[S][ES] + k_2[ES]$$

sau încă

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1[S]\{[E]_0 - (1 - k_4/k_1)[ES]\} + k_2[ES], \qquad (XXVII, 2-20)$$

care este de aceeaşi formă cu ecuaţia (XXVII, 2—8).

Dacă scriem ecuaţia diferenţială în raport cu [ES]:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S]([E_0] - [ES]) - (k_2 + k_4[S])[ES]$$

şi se rezolvă în raport cu $\frac{[ES]}{[E]_0}$ punînd condiţia de staţionaritate $\frac{d[ES]}{dt} = 0$, se obţine:

$$\frac{[ES]}{[E]_0} = \frac{1}{(k_4/k_1) + 1 + k_2/k_1\,[S]}. \qquad (XXVII, 2-21)$$

Pentru condiţia $k_1[S] \gg k_2$ sau $[S] \gg k_2/k_1$, rezultă:

$$\frac{[ES]}{[E]_0} = \frac{1}{(k_4/k_1) + 1}. \qquad (XXVII, 2-22)$$

[1]) B. Chance, *J.Biol.Chem.*, **180**, 947 (1949).

În acest caz apare o diferență esențială, între mecanismul peroxidatic și catalitic. În mecanismul peroxidatic raportul $[ES]/[E]_0$ este o funcție de concentrația substratului [S] atîta timp cît $[S] \gg (k_2 + k_4\ [AH_2])$ (vezi ec. (XXVII, 2—13)); în mecanismul catalitic, $[ES]/[E]_0$ este o funcție de [S] numai pentru $[S] \gg k_2/k_1$. Întrucît experiența a arătat că raportul k_2/k_1 este foarte mic, $< 10^{-6}$, este de așteptat ca ec. (XXVII, 2—22) să fie valabilă pentru un domeniu suficient de întins, în care [S] poate să fie măsurat. În acest caz $[ES]/[E]_0$ este constant și în acord cu ecuația (XXVII, 2 — 20), viteza totală $d[S]/dt$ este direct proporțională cu produsul dintre concentrația enzimei $[E]_0$ și a substratului [S] după cum rezultă din ec. (XXVII, 2—23) în care concentrația complexului [ES] s-a substituit cu valoarea sa corespunzătoare stării staționare[1]):

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1[S][E]_0\left[1 - \frac{1 - (k_4/k_1)}{1 + (k_4/k_1)}\right] + \frac{k_2[E]_0}{1 + (k_4/k_1)}. \qquad \text{(XXVII, 2—23)}$$

Dacă k_2 este neglijabil, ecuația capătă forma simplificată:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1[S][E]_0\left[1 - \frac{1 - (k_4/k_1)}{1 + (k_4/k_1)}\right], \qquad \text{(XXVII, 2—24)}$$

care prin integrare duce la:

$$k_1'' = \frac{2}{1/k_4 + 1/k_1} = \frac{1}{[E]_0 t} \ln \frac{[S]_0}{[S]}, \qquad \text{(XXVII, 2—25)}$$

în care $[S]_0$ este concentrația inițială a apei oxigenate iar constanta k_1 măsoară activitatea catalazei. În conformitate cu această ecuație, H_2O_2 trebuie să dispară printr-o cinetică de ordinul I cu o viteză proporțională cu concentrația catalazei.

Dacă se substituie valoarea lui k_4 din ecuația (XXVII, 2—22) în relația (XXVII, 2—25) se poate calcula k_1 din k_1'' și anume:

$$k_1'' = 2k_1\left(1 - \frac{[ES]}{[E]_0}\right). \qquad \text{(XXVII, 2—25')}$$

În mod uzual molaritatea catalazei se folosește pentru a calcula constanta k_1', valoarea lui k_1 obținîndu-se din molaritatea corespunzătoare fierului (catalaza conține patru atomi de Fe). Astfel, în unități experimentale, k_1' va fi:

$$k_1' = 8\,k_1\{1 - ([ES]/[E]_0)\}. \qquad \text{(XXVII, 2—25'')}$$

Este interesant de remarcat că la reacția dintre catalază și H_2O_2 nu se înregistrează o scădere bruscă a concentrației complexului catalază-H_2O_2 de îndată ce apa oxigenată s-a descompus. Acest lucru apare evident în

[1]) B. Chance, D. S. Greenstein, F. J. W. Roughton, *Arch. Biochem. Biophys.*, **37**, 301 (1952).

figura XXVII—12 care redă cinetica descompunerii apei oxigenate şi a dispariţiei complexului catalază-H_2O_2 folosind o metodă rapidă polarografică, respectiv de curgere stopată. Scăderea abruptă a semnalului (spectrofotometric) arată formarea rapidă a complexului catalază-H_2O_2, urmată de creşterea sa exponenţială cu $t_{1/2}$ de 8 s care indică dispari-

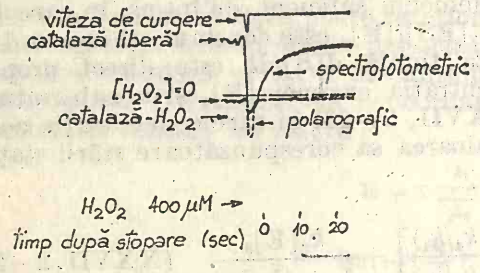


Fig. XXVII—12.— Determinarea simultană polarografică (punctat) şi spectrometrică (plin) a curbei cinetice pentru descompunerea apei oxigenate ca şi a formării şi dispariţiei complexului catalază—H_2O_2, prin metoda curgerii stopate.

ţia complexului şi eliberarea enzimei. În partea de jos a figurii s-a urmărit polarografic cinetica dispariţiei apei oxigenate, deosebit de rapidă; creşterea rapidă faţă de linia de zero pentru H_2O_2 în primele cîteva zecimi de secundă după stoparea curgerii, arată că aproape întreaga cantitate de H_2O_2 s-a descompus în primele momente ale reacţiei. Aceasta înseamnă că complexul catalază -H_2O_2 se descompune practic după ce s-a consumat apa oxigenată. De aceea cinetica dispariţiei complexului prin reacţia lui cu donor poate fi urmărită fără a interfera cu activitatea catalitică a catalazei.

Datele obţinute de la studiile cinetice ale reacţiilor peroxidatice şi catalitice ale acestor sisteme au fost de un real folos pentru înţelegerea în general a activităţii enzimelor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXVIII

RELAȚII SEMIEMPIRICE DE CORELARE. ECUAȚIILE LINIARE ALE ENERGIEI LIBERE

Una din principalele lacune pe care le-a resimțit chimia a fost corelarea vitezei sau extinderii unei reacții cu structura reactanților. Dar prezicerea vitezei absolute de reacție sau a constantelor de echilibru, din cunoașterea structurii nu este încă posibilă nici măcar pentru cele mai simple reacții, de aceea primul pas pe acest drum l-a constituit corelarea parametrilor reacției, cu proprietățile identificabile ale reactanților.

Pe de altă parte o tendință vădită din ultimii ani în literatura de specialitate o constituie găsirea unor ecuații empirice sau semiempirice pentru corelarea parametrilor cinetici sau termodinamici ai reacției din soluție cu proprietățile mediului.

Problema importantă pentru abordarea corectă a acestor două direcții o constituie alegerea potrivită a unei reacții standard ca și a unei proprietăți fizico-chimice asupra căreia efectul de solvent să fie cu adevărat important.

În acest scop în literatură, fie se studiază comparativ vitezele de reacție ale unor compuși asemănători, în același mediu la temperatură și presiune constantă, fie se studiază reacția unui anume compus în medii diferite variindu-se condițiile externe pe un domeniu cît mai larg. Ambele feluri de studii prezintă însă unele dificultăți și mai ales anumite pericole de interpretare la folosirea lor. De aceea ele vor fi discutate în acest capitol pentru a se preciza condițiile în care pot fi utilizate și ce probleme ridică fiecare.

1. ECUAȚII ȘI PARAMETRI DE CORELARE

Prima lucrare care s-a preocupat de crearea unor ecuații de corelare este a lui Grunwald și Winstein[1]) cu privire la cinetica și mecanismul solvolizei halogenurilor de alchil și aril în diferite medii. Etapa determinantă de viteză constă în procesul monomolecular de ionizare a legăturii C—X:

$$RX \xrightarrow{k} R^+ + X^- \qquad \text{(XXVIII, 1—1)}$$

de aceea reacția este accelerată cu creșterea constantei dielectrice a mediului și cu creșterea solvatării lui X. O confirmare a acestui fapt, decurgînd din principiul liniarității energiilor libere (vezi paragraful următor),

[1]) E. Grunwald, S. Winstein, *J.Am.Chem.Soc.*, **70**, 846 (1948).

îl reprezintă corelarea liniară dintre logaritmul constantelor de viteză a solvolizei diferitelor halogenuri de alchil, cînd se compară reactivitatea lor în diferiţi solvenţi. În figura XXVIII—1 este prezentată o astfel de corelare.

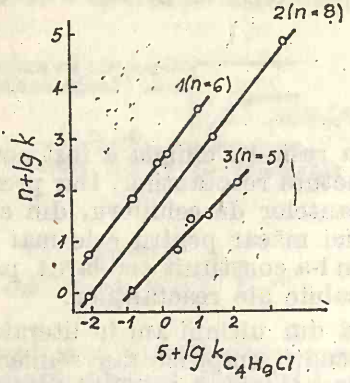


Fig. XXVIII — 1. Dependenţa lui lg$k$ la solvoliza unor compuşi, de lg$k$ de la solvoliza clorurii de terţ butil. *1*) bromura de terţ-butil (25°C, etanol-apă) *2*) clorura de α metil alil (25°C, etanol-apă) *3*) para-brom benzensulfonatul de α metilneopentil (70°C, etanol-apă, metanol-apă, $CH_3COOH-(CH_3CO)_2O$.

Diferenţa între logaritmii constantelor de viteză ale solvolizei clorurii de terţ-butil la 25°C într-un solvent dat şi într-un solvent ales ca standard, este definită ca „putere ionizantă" Y a solventului:

$$Y = \lg k - \lg k_0, \qquad \text{(XXVIII, 1—2)}$$

în care k_0 este constanta de viteză a solvolizei în etanol 80 %. În cei mai mulţi solvenţi în care a fost efectuată această solvoliză s-au obţinut valori pentru Y între 3 şi 4.

Combinarea dependenţei liniare arătată în figura XXVIII—1 cu ecuaţia (XXVIII, 1—2) conduce la relaţia:

$$\lg k = mY + \lg k_0, \qquad \text{(XXVIII, 1—3)}$$

în care m este o constantă ce caracterizează tipul şi structura reactantului.

Studiile de cinetică chimică asupra solvolizei clorurii de t-butil a făcut posibilă calcularea unei scale a valorilor puterii de ionizare Y a solvenţilor, care se corelează cu diferitele clase de compuşi. Expresia vitezei de reacţie a solvolizei reactantului RX, după cum s-a arătat, se mai poate scrie sub forma:

$$k = k_0 \frac{\gamma_{RX}}{\gamma_X^*}, \qquad \text{(XXVIII, 1—4)}$$

care logaritmată şi comparată cu (XXVIII, 1—3) conduce la identificarea:

$$mY = \lg \frac{\gamma_{RX}}{\gamma_X^*}, \qquad \text{(XXVIII, 1—5)}$$

Aceasta arată că mărimea produsului mY, caracterizează variația raportului dintre factorul de activitate al moleculei reactante și al complexului activat la trecerea de la solventul standard (80% etanol) la un altul cu o putere ionizantă diferită. Nu există însă corelare între Y și parametrul $1/\varepsilon$, $\lg\varepsilon$ sau $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, lucru confirmat dealtfel și de inaplicabilitatea ecuației lui Kirkwood.

Fainberg și Winstein[1]) consideră că parametrul Y este constituit din doi termeni:

$$Y = Y_1 + Y_2,$$

Y_1 fiind puterea ionizantă a solventului, determinată de proprietățile sale polare (în special de ε), iar Y_2 puterea ionizantă determinată de abilitatea solventului pentru solvatarea electrofilă a lui X prin formarea de legături de hidrogen. În aceste condiții și ecuația pentru solvoliza oricărui compus RX trebuie să fie de forma:

$$\lg k = \lg k_0 + m_1 Y_1 + m_2 Y_2, \qquad \text{(XXVIII, 1—6)}$$

în care m_1 și m_2 sînt parametrii pentru sensibilitatea compusului dat la solvoliză, datorită efectelor puterii ionizante Y_1 și Y_2. Această problemă a fost analizată de Pal'm folosind datele experimentale de la solvoliza clorurii de t-butil și conchide că efectul catalitic accelerator al aditivilor electrofili (vezi cap. XXII, 1) este explicat de următorul mecanism de reacție:

$$\mathrm{RX} + \mathrm{ROH} \overset{K}{\rightleftharpoons} \mathrm{RX....HOR} \qquad \text{(XXVIII, 1—7)}$$

$$\mathrm{RX} \overset{k_1}{\rightarrow} \text{Produși} \qquad \text{(XXVIII, 1—8)}$$

$$\mathrm{RX....HOR} \overset{k_1'}{\rightarrow} \text{Produși} \qquad \text{(XXVIII, 1—9)}$$

Într-un solvent inert la solvatare electrofilă și la concentrații mici în ROH (ca să nu se schimbe sensibil constanta dielectrică a mediului) accelerarea reacției se datorește formării complexului cu legături de hidrogen, mai reactiv decît RX. La concentrații mari în ROH se deplasează echilibrul complet la dreapta, accelerarea reacției fiind determinată numai de schimbarea constantei dielectrice. Evident, pentru concentrații intermediare de ROH, ambii parametri Y_1 și Y_2 vor contribui la mărirea vitezei de reacție. Din datele cinetice obținute în amestecuri binare de solvenți, dintre care unul este agentul electrofil, lg k conduce la valoarea Y pentru solventul aprotic folosit la solvoliza complexului presupus, RX ...HOR. Aceasta se realizează foarte ușor prin extrapolarea porțiunii liniare a dependenței vitezei de reacție, în soluțiile care au un conținut prepon-

[1]) A. H. Fainberg, S. Winstein, *J.Am.Chem.Soc.*, **79**, 1608 (1957).

derent în componentul electrofil. Se obţine astfel dependenţa între reactivitatea complexului şi a halogenurii, care în cazul concret al clorurii de t-butil este:

$$\lg k_{RCl} = 0{,}66 \lg k_{RCl \ldots HOR}, \qquad \text{(XXVIII, 1—10)}$$

din care se poate calcula $Y_0 = \lg k_{RCl}$ pentru orice solvent; Y_0 este o valoare analoagă funcţiei Y, independentă într-o măsură oarecare de solvatarea componenţilor[1]).

Kosover [2]) propune un alt parametru empiric ca măsură a polarităţii solvenţilor, bazat pe estimarea cantitativă a efectului lor asupra spectrului electronic de absorbţie al sărurilor de alchilpiridiniu. Folosind iodura 1-etil-4-carbometoxi-piridiniu ca substanţă model, găseşte că poziţia benzii cu transfer de sarcină (CTC) este dependentă de compoziţia solventului şi de natura lui chimică, fără a fi corelată cu constanta dielectrică a mediului. Din lungimea de undă a maximului de absorbţie s-a calculat energia transferului de electron, Z (kcal/mol), acesta fiind parametrul empiric propus pentru caracterizarea polarităţii mediului. Calcularea lui Z pentru o serie de amestecuri de solvenţi a arătat că aceasta variază liniar cu variaţia lui Y, aşa cum se vede în figura XXVIII—2.

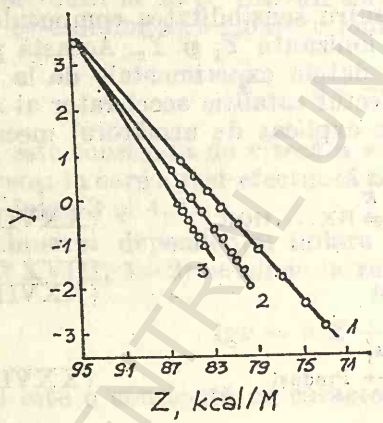
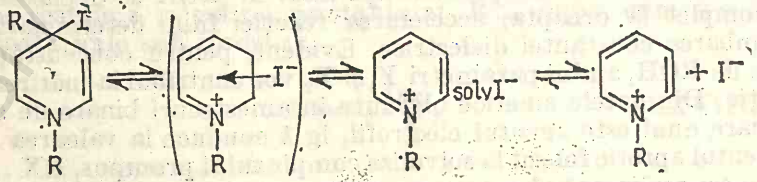


Fig. XXVIII—2. — Dependenţa lui Y de Z pentru cîteva amestecuri binare de solvenţi: 1) H_2O — $(CH_3)_2CO$; 2) H_2O—C_2H_5OH; 3) H_2O—CH_3OH.

Pentru a confirma că Z şi Y caracterizează aceeaşi microproprietate a mediului, să ne referim la disocierea iodurii de piridiniu folosită ca substanţă standard:



(XXVIII, 1—11)

[1]) L. A. Koppel, V. A. Pal'm, „Reactivity of Organic Compounds", Leningrad, traducere din l. rusă, 1969, vol. 6, p. 280.
[2]) E. M. Kosover, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3253, 3261 (1958).

Această schemă, arată că, complexul cu transfer de sarcină dintre iodură și piridină care aduce creșterea intensității benzii de absorbție joacă același rol în mecanismul de ionizare ca „perechea de ioni în contact" din schema solvolizei halogenurilor de alchil (vezi cap. XXII, paragraful 1).

Folosirea scalei lui Z are avantajul față de cea a lui Y că mărimea Z poate fi determinată și pentru solvenții în care solvoliza halogenurilor de alchil nu poate avea loc, deci cînd Y nu se poate evalua. Pentru determinarea lui Z în astfel de solvenți, de exemplu hidrocarburile, singurul inconvenient este solubilitatea limitată a probelor; de aceea s-a considerat că este mai indicată ca substanță standard N-oxidul piridinei solubilă în cea mai mare parte dintre solvenți.

S-a găsit o bună corelare între $\lg k$ și Z ba chiar între energia de activare și Z[1-3]). Reacții dintre cele mai variate, cum sînt cele de schimb izotopic, reacții de tip Menshutkin, de formare a complecșilor cu transfer de sarcină în diferite medii, au confirmat corelația găsită pentru Z.

Alături de acești parametri de corelare, în literatura de specialitate sînt în circulație și alții însă mai puțin uzuali decît cei menționați.

În continuare vor fi prezentați cîțiva din acești parametri empirici. Astfel Brownstein[4]) propune ecuația empirică:

$$\lg \frac{k}{k_0} = SR, \qquad \text{(XXVIII, 1—12)}$$

în care k poate fi o constantă de viteză, constantă de echilibru sau funcția deplasării spectrale într-un solvent dat, iar k_0 mărimile corespunzătoare în 100 % etanol. S este o constantă caracteristică pentru fiecare solvent sau amestecuri de solvenți ($S = 0$ pentru etanol absolut), iar R este o constantă caracteristică sensibilității reacției sau oricărei alte proprietăți fizico-chimice a moleculei dizolvate, față de efectul de solvent. Deplasarea poziției benzii de absorbție în UV, a aceleiași ioduri de piridiniu, datorită efectului de solvent, a fost aleasă ca standard cu $R = 1$. Se va vedea că ecuația (XXVIII, 1—12) este analoagă ecuației Hammett privitor la efectul de solvent asupra reactivității. Pentru cazul concret al deplasării spectrale în UV ca și în IR ec. (XXVIII, 1—12) trebuie ușor modificată:

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = SR, \qquad \text{(XXVIII, 1—13)}$$

ν fiind frecvența corespunzătoare maximului de absorbție al moleculei considerată în solventul dat, iar ν_0 în etanol absolut. Relațiile (XXVIII, 1—10) și (XXVIII, 1—11) pot fi folosite chiar pentru reacțiile pentru care lipsesc date cu privire la k sau ν, în solventul standard. Parametrul R

---

[1]) E. M. Kosover, *J.Am.Chem.Soc.*, **80**, 3267 (1958).
[2]) E. R. Swain, L. J. Le Roux, *J.Chem.Soc.*, 406 (1957).
[3]) E. M. Kosover, în „New Problems of Physical Organic Chemistry", traducere în l. rusă, 1969.
[4]) S. Brownstein, *Canad.J.Chem.*, **38**, 1590 (1960).

se determină din rezultatele măsurătorilor lui k şi ν în doi solvenţi diferiţi, caracterizaţi de parametrii S_1 şi S_2 adică :

$$R = \frac{\lg k_{S_1} - \lg k_{S_2}}{S_1 - S_2}, \qquad \text{(XXVIII, 1—14)}$$

respectiv,

$$R = \frac{\nu_{S_1} - \nu_{S_2}}{\nu_0 (S_1 - S_2)}, \qquad \text{(XXVIII, 1—14')}$$

Pentru calcularea lui R atunci cînd lipsesc date pentru solventul standard valoarea lui ν_0 se obţine din dependenţa ν_s de S, interpolînd pentru $S = 0$.

Rezultatele experimentale obţinute de la o serie de reacţii studiate, ca cele de solvoliză, de substituţie, de descompunere şi disociere a compuşilor organici, de la deplasările spectrale în UV, vizibil şi IR ca şi din deplasarea chimică în spectrele RMN, au arătat că deviaţiile de la cele două ecuaţii propuse sînt relativ mici.

Swain[1;2]) propune o ecuaţie de corelare care să ia în consideraţie simultan schimbarea în structura reactantului şi schimbarea naturii solventului. Pentru cazul particular al solvolizei s-a verificat bine următoarea ecuaţie :

$$\lg \frac{k}{k_0} = C_1 d_1 + C_2 d_2, \qquad \text{(XXVIII, 1—15)}$$

cînd s-a considerat ca solvent standard etanol 80 %. C_1 şi C_2 sînt constante ce depind de structura reactanţilor, iar d_1 şi d_2 de natura solventului. Ca parametri de standardizare s-au folosit $d_1 = d_2 = 0$ pentru etanol 80 %, $C_1 = C_2 = 1$ pentru t-C_4H_9Cl. Rezolvîndu-se sistemul de ecuaţii pentru circa 150 reacţii al căror raport k/k_0 este cunoscut, devine posibilă determinarea parametrilor fiecărui solvent şi reactant. Reactivitatea compuşilor este caracterizată de raportul C_1/C_2. Acesta se măreşte cu creşterea electrofilicităţii reactantului. Solventul este caracterizat prin diferenţa $(d_1 - d_2)$ care este mai mare pentru solvenţii nucleofili decît cei electrofili.

Kaglia[3]) a folosit variaţia frecvenţei de vibraţie O — D din molecula CH_3OD, sub acţiunea diferiţilor donori de electron pentru a reprezenta o scală a puterii nucleofile a solvenţilor. Deplasarea benzii care în cele mai bazice medii ajunge de circa 240 cm^{-1} poate fi utilizată ca o caracteristică semicantitativă pentru abilitatea unui solvent de a dona electroni. Astfel datele furnizate de poziţia şi intensitatea benzii din IR a grupării OD din CH_3OD dizolvat în solvenţi binari diferiţi, arată că

---

[1]) C. G. Swain, C. G. Scott, *J.Am.Chem.Soc.*, **75**, 141 (1955).
[2]) C. G. Swain, R. B. Mosley, D.E. Brown, *J.Am.Chem.Soc.*, **77**, 3731 (1955).
[3]) T. Kaglia, Y. Sumida, T. Inoue, *Bull.Chem.Soc.Japan*, **41**, 763, 767 (1968).

spre exemplu, în procesul solvatării nucleofile a metanolului de către un solvent S se formează un complex echimolecular cu legături de hidrogen, conform echilibrului :

$$CH_3OD + S \overset{K}{\rightleftharpoons} CH_3OD \ldots S \qquad \text{(XXVIII, 1—16)}$$

Concentrația acestui complex, deci a alcoolului solvatat fiind corelată cu constanta de echilibru K prin relația :

$$[CH_3OD \ldots S] = \frac{K[S]\,[CH_3OD]}{1 + K[S]}. \qquad \text{(XXVIII, 1—17)}$$

Așadar K caracterizează nucleofilicitatea solventului respectiv și se poate determina cu ajutorul datelor din IR (vezi tabloul XXVIII—1).

TABLOUL XXVIII—1

Constanta de echilibru K a complexării CH_3OD cu diferiți solvenți și energiile libere de solvatare nucleofilă

Solventul	$\Delta\nu_{OD}$, cm^{-1}	K, M^{-1}	ΔG, kcal/mol
Hidrocarburi aromatice			
Benzen	0	0,037	1,91
Etilenbenzen	4	0,044	1,80
Stiren	2	0,032	1,99
α-Metilstiren	4	0,041	1,85
β-Metilstiren	2	0,038	1,89
Eteri și esteri			
Dietileter	78	0,72	0,19
Fenetol	25	0,18	1,00
Oxid de propilenă	59	0,45	0,45
Tetrahidrofuran	90	1,05	—0,028
1,3-Dioxalan	58	0,55	0,35
Acetat de etil	39	0,32	0,66
Acetat de vinil	21	0,13	0,16
Propionat de etil	32	0,32	0,66
Metilmetacrilat	37	0,33	0,65
Cetone, lactone, nitrili, nitrocompuși, amine			
Metil-etil-cetonă	57	0,51	0,38
Metilvinilcetonă	89	1,02	—0,01
β-Propiolactonă	34	0,26	0,80
γ-Butirolactonă	66	0,70	0,20
ε-Caprolactonă	82	0,97	0,016
Propionitril	52	0,29	0,71
Acrilonitril	37	0,19	0,95
Nitroetan	8	0,06	0,64
Piridină	168	2,68	—0,57
Trietilamină	238	6,10	—1,04

BCU CENTRAL UNIVERSITAR LIBRARY

În timpul din urmă s-a încercat să se găsească şi să se explice dependenţe ale vitezei de reacţie sau benzilor de absorbţie din IR de structura chimică a solventului folosindu-se constanta σ Hammett a substituenţilor şi constantele de inducţie σ^* ale lui Taft. O astfel de corelare este justificată numai în situaţia cînd echilibrul de solvatare este practic deplasat în favoarea complexului.

2. PRINCIPIUL LINIARITĂŢII ENERGIILOR LIBERE

O problemă mult dezbătută în ultima vreme este posibilitatea de a calcula constantele de viteză ale reacţiilor, din datele de structură chimică ale compuşilor organici, bineînţeles în contextul contactului cu mediul de reacţie. În această situaţie au fost elaborate o serie de ecuaţii dintre care cele mai importante vor fi analizate în cele ce urmează.

Una dintre aceste relaţii a fost stabilită de Hammett[1]) care a observat că pentru derivaţii benzenului care conţin substituentul R în poziţie meta sau para, logaritmii constantelor de viteză sau constantelor de echilibru sînt corelaţi liniar cu logaritmii constantelor de ionizare ale acidului benzoic care conţine aceiaşi substituenţi R în ciclul benzenic. Astfel :

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \lg \frac{K}{K_0}. \qquad \text{(XXVIII, 2—1)}$$

Prin k s-a notat constanta de viteză sau de echilibru pentru derivaţii *meta* sau *para* ai benzenului iar cu k_0 aceleaşi mărimi pentru benzenul nesubstituit. K şi K_0 sînt constantele de disociere ale acizilor benzoici corespunzători, în apă la 25°C. Dacă se notează :

$$\lg \frac{K}{K_0} = \sigma,$$

ecuaţia (XXVIII, 2—1) capătă forma :

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho\sigma, \qquad \text{(XXVIII, 2—2)}$$

care este cunoscută ca ecuaţia lui Hammett. Această relaţie, ca şi alte ecuaţii de corelare, este corectă din cauza existenţei relaţiilor liniare între energiile libere de reacţie sau de activare, ale diferitelor serii de reacţii.

Conform teoriei absolute a vitezelor de reacţie, expresia constantei de viteză fiind :

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta \overset{*}{G}}{RT},$$

[1]) L. P. Hammett, *Chem. Rev.*, **17**, 135 (1935); **59**, 96 (1937); şi „Physical Organic" Chemistry", New York, 1940.

ecuația (XXVIII, 2—2) se mai poate scrie:

$$-\frac{\overset{*}{\Delta G}}{RT} = -\frac{\overset{*}{\Delta G_0}}{RT} + \sigma\rho \text{ sau } \overset{*}{\Delta G} = \overset{*}{\Delta G_0} - RT\rho\sigma \qquad \text{(XXVIII, 2—3)}$$

în care $\overset{*}{\Delta G_0}$ este energia liberă de activare a reacției compusului nesubstituit.

În mod similar se poate scrie expresia energiei libere a unei a doua reacții din serie, caracterizată de o altă valoare ρ':

$$\overset{*}{\Delta G'} = \overset{*}{\Delta G_0'} - RT\rho'\sigma. \qquad \text{(XXVIII, 2—4)}$$

Ultimele două ecuații, împărțite prin ρ, respectiv ρ' conduc la:

$$\frac{\overset{*}{\Delta G}}{\rho} = \frac{\overset{*}{\Delta G_0}}{\rho} - RT\sigma \text{ și } \frac{\overset{*}{\Delta G'}}{\rho'} = \frac{\overset{*}{\Delta G_0'}}{\rho'} - RT\sigma. \qquad \text{(XXVIII, 2—4')}$$

Prin scăderea celor două relații se obține:

$$\frac{\overset{*}{\Delta G}}{\rho} - \frac{\overset{*}{\Delta G'}}{\rho'} = \frac{\overset{*}{\Delta G_0}}{\rho} - \frac{\overset{*}{\Delta G_0'}}{\rho'}$$

sau încă

$$\overset{*}{\Delta G} - \frac{\rho}{\rho'}\overset{*}{\Delta G'} = \text{const.}, \qquad \text{(XXVIII, 2—5)}$$

care reprezintă relația liniară între energiile de activare ale celor două reacții (LFE). Semnificația ei este că pentru orice serie de reacții, valorile energiilor libere de activare care corespund variației structurii moleculelor reactante sînt corelate liniar cu valorile energiei libere de activare ale oricărei alte serii de reacții caracterizate prin variațiile aceluiași parametru.

În cazul concret al reacțiilor lui Hammett, avem de-a face cu relația dintre energiile libere de activare și energiile libere de ionizare într-o serie de derivați ai benzenului *meta* și *para* substituiți, adică între două procese diferite prin natura lor fizico-chimică. Sub acest aspect ecuația lui Hammett este analogă ecuației lui Brönsted (cap. XXIV) care exprimă legătura dintre activitatea catalitică a unui acid sau baze într-o anumită reacție, și valorile constantelor lor de ionizare; aceasta datorită faptului că și ecuația lui Brönsted este un rezultat al principiului liniarității energiilor libere. Acest principiu este însă valabil numai în cazul în care ΔH sau ΔS nu variază în serie, sau în seria solvenților dați sau încă atunci cînd există proporționalitate între acești parametri, adică în cazul efectului de compensare cum se va vedea mai departe.

Care este sensul fizic al constantelor σ ale lui Hammett?

Din condiţiile de standardizare: $\rho = 0$ pentru benzenul nesubstituit şi $\rho = 1$ pentru reacţia de ionizare a acidului benzoic. Aceasta înseamnă că valoarea constantei σ este o măsură a efectului de substituent asupra centrului de reacţie din moleculă. După cum se ştie, densitatea de electroni la acest centru de reacţie poate creşte sau descreşte, depinzînd de natura substituentului. Atomii şi grupele acceptoare de electroni de exemplu Cl, Br, NO_2 etc., care fac să crească fracţia de sarcini pozitive la centrul de reacţie au valori pozitive pentru σ, în timp ce NH_2, NR_3, OR, R etc., grupe donoare de electron cresc fracţia de sarcini negative şi au un σ cu valori negative. Aşadar, constantele σ reflectă gradul de variaţie a densităţii de electron la centrul de reacţie.

Dacă într-o reacţie nucleofilă se introduce în molecula atacată un substituent acceptor de electron, procesul va fi accelerat (în absenţa efectului steric al substituentului) şi invers, într-o reacţie electrofilă procesul va fi întîrziat. Valorile constantelor depind de poziţia substituentului, în *meta* sau *para* aşa cum rezultă din tabloul XXVIII—2.

TABLOUL XXVIII—2

Valorile constantelor σ ale cîtorva substituenţi

Substituent	σ		Substituent	σ	
	para	*meta*		*para*	*meta*
NH_2	0,660	—0,161	H	0	0
$N(CH_3)_2$	—0,205	—	C_6H_5	0,009	0,218
OCH_3	—0,268	—0,115	F	0,062	0,337
OC_2H_5	—0,250	—	Cl	0,227	0,373
CH_3	—0,170	—0,069	Br	0,232	0,391
C_2H_5	—0,151	—0,150	I	0,276	0,352
iso-C_3H_7	—0,151	—	β-naftil	0,170	0,170
t-C_4H_9	—0,197	—	$COCH_3$	—	0,306
SCH_3	—0,047	—	COOH	0,728	0,355
			CN	—	0,678
			NO_2	0,778	0,710

Calcule din literatură[1–7]) efectuate cu metoda LCAO MO arată că între densitatea de electroni q în poziţia meta şi para a nucleului benzenic şi constantele σ ale substituenţilor există o corelaţie liniară.

---

[1]) H. H. Jaffe. *J.Chem.Phys.* **20**. 279, 778 (1952).

[2]) S. Kang, D. I. Beveridge. *Theoret-chim.Acta.*, 22, 312 (1971)

[3]) H. H- Jaffe. *J. Chem. Phys* :, **20**, 1554 (1952); *J.Am.Chem.Soc.*, **76**, 5843 (1954)

[4]) D. Peters *J.Chem.Soc.* 2654 (1957).

[5]) M. S. C. Flett, *Trans.Faraday.Soc.*, **44**, 767 (1948)

[6]) A. W. Backer, *J.Phys.Chem.*, **62**. 744 (1958)

[7]) F. A. Matsen, „Application of Spectroscopy în Chemistry", 1959.

În figura XXVIII—3 sînt prezentate astfel de corelări.

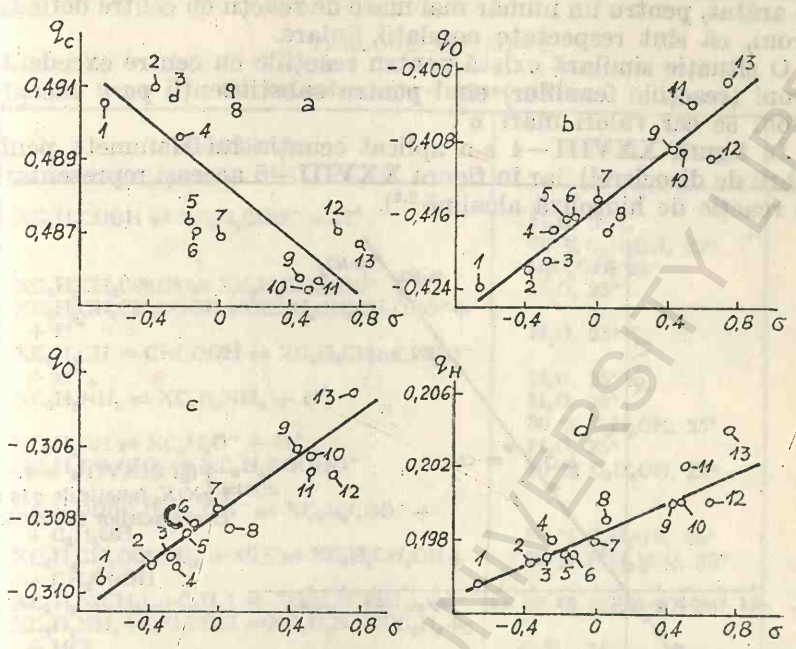


Fig. XXVIII—3. — Dependența densității de electron q la următorii atomi ai grupei carboxil a acizilor benzoici : *a*) C ; *b*) O al grupei carboxil ; *c*) O al grupei oxidril ; *d*) atomul de H, funcție de constantele σ ale substituenților para. *1*) NH_2 ; *2*) OH ; *3*) OCH_3 ; *4*) OC_2H_5 ; *5*) CH_3 ; *6*) C_2H_5 ; *7*) H ; *8*) F ; *9*) COOH ; *10*) $COCH_3$; *11*) CF_3 ; *12*) CN ; *13*) NO_2.

Există două căi distincte prin care substituentul poate influența densitatea de sarcină la centrul de reacție : *efectul inductiv* prin care sarcina este donată electrostatic sau acceptată, de la ciclul aromatic și *efectul de rezonanță* datorită abilității unor substituenți para de a produce o interacție de legătură π de rezonanță între substituent și centrul de reacție.

Presupunîndu-se că efectul inductiv este transmis în mod egal pozițiilor meta și para, σ_m este o măsură aproximată a mărimii efectului de inducție și atunci rămîne ca ($\sigma_p - \sigma_m$) să fie o măsură aproximată a efectului de rezonanță al unui substituent dat.

Pentru reacțiile care implică o stare de tranziție sau specii intermediare cu un centru deficitar în electroni este de așteptat o sensibilitate mare la efectul stabilizator al substituenților capabili de a dona sarcina centrului. În astfel de reacții, substituentul *para*, capabil să intre direct într-o interacție de rezonanță cu centrul deficitar de electroni, s-a găsit a avea o constantă de substituent mai mare decît cea pentru alte reacții. Brown și Okamota[1]) au definit o constantă electrofă de substituent "σ^+,

[1]) H. C. Brown, Y. Okamota, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1913 (1957) ; **8 0**, 4979 (1958).

folosind ca reacţie standard solvoliza clorurilor de fenil-dimetil-carbinil. Ei au arătat, pentru un număr mai mare de reacţii cu centre deficitare de electroni, că sînt respectate corelaţii liniare.

O situaţie similară există pentru reacţiile cu centre excedentare în electroni (reacţiile fenolilor) cînd pentru substituenţii *para* acceptori de electroni se cer valori mari σ^-.

În figura XXVIII—4 s-a aplicat ecuaţia lui Hammett pentru un echilibru de disociere[1]) iar în figura XXVIII—5 aceeaşi reprezentare pentru o reacţie de hidroliză alcalină[2,3]).

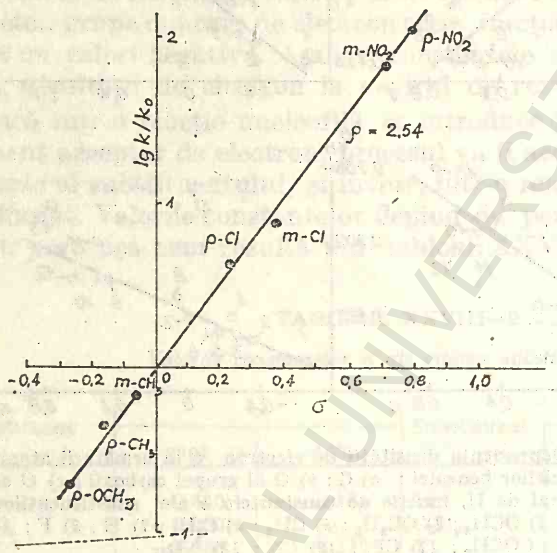


Fig. XXVIII —4. — LgK/K_0 funcţie de σ la disocierea acizilor fenilfosforici.

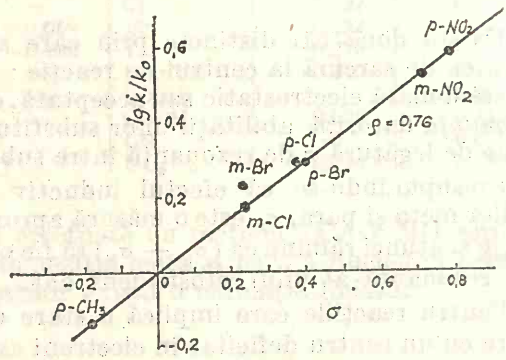


Fig. XXVIII—5. — Lg k/k_0 funcţie de σ la hidroliza alcalină a benzoatului de etil.

După cum se vede, în ambele cazuri liniaritatea este satisfăcător verificată. Panta dreptelor ρ, în primul caz 2,54 iar al în doilea 0,76, a fost denumită *constantă de reacţie*. Ea este o măsură a sensibilităţii reacţiei sau echilibrului la efectele electronice de substituent, avînd prin definiţie valoarea unu pentru disocierea acidului benzoic în H_2O la 25°C. În ambele exemple ρ are valori pozitive.

[1]) H. H. Jaffe, L. D. Freedman, G. O. Dook, J. *Am. Chem. Soc.*, 75.2209(1953).
[2]) C. K. Ingold, W.S. Nathan, *J. Chem. Soc.*, 222 (1936).
[3]) D. P. Evans, J. J. Gordon, H. B. Watson, 1430 (1937).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

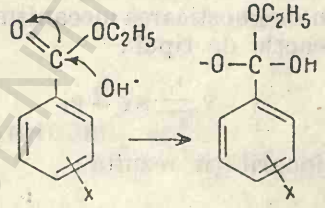
În tabloul XXVIII—3 sînt date valorile ρ pentru alte reacții și echilibre.

TABLOUL XXVIII—3

Constanta de reacție a cîtorva sisteme

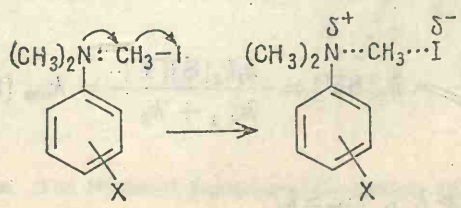
Nr.	Echilibrul	Solvent, T°C	ρ
1	$XC_6H_4COOH \rightleftharpoons XC_6H_4COO^- + H^+$	H_2O, 25°C	1,00
		50 % C_2H_5OH, 25°	1,60
		C_2H_5OH, 25°	1,96
2	$XC_6H_4CH_2COOH \rightleftharpoons XC_6H_4CH_2COO^- + H^+$	H_2O, 25°	0,49
3	$XC_6H_4CH_2CH_2COOH \rightleftharpoons XC_6H_4CH_2CH_2COO^- + H^+$	H_2O, 25°	0,21
4	$XC_6H_4CH=CHCOOH \rightleftharpoons XC_6H_4CH=CHOO^- + H^+$	H_2O, 25°	0,47
5	$XC_6H_5NH_3 \rightleftharpoons XC_6H_4NH_2 + H^+$	H_2O, 25°	2,77
		30 % C_2H_5OH, 25°	3,44
6	$XC_6H_4OH \rightleftharpoons XC_6H_4O^- + H^+$	H_2O, 25°	2,11
7	$XC_6H_4PO(OH)_2 \rightleftharpoons XC_6H_4POOHO^-$	50 % C_2H_5OH, 25°	0,99
	Reacția		
8	$XC_6H_4COOC_2H_5 + OH^- \rightleftharpoons XC_6H_4COO^- + C_2H_5OH$	85 % C_2H_5OH, 25°	2,54
9	$XC_6H_4CH_2OCOCH_3 + OH^- \rightleftharpoons XC_6H_4CH_2OH + CH_3COOH$	60 % $(CH_3)_2CO$, 25°	0,47
10	$XC_6H_4N(CH_3)_2 + C_6H_3I \rightleftharpoons XC_6H_4N^+(CH_3)_3 + I^-$	90 % $(CH_3)_2CO$, 35°	−3,30
11	$XC_6H_4NH_2 + C_6H_5COCl \rightleftharpoons XC_6H_5NHCOC_6H_5 + HCl$	C_6H_6, 26°	− 278

Mărimea constantei de reacție ρ, în esență reprezintă o indicație cu privire la extinderea desfășurării sarcinii la atomul centrului de reacție adiacent inelului benzenic, la trecerea de la starea inițială la starea de tranziție. Astfel, referindu-ne la două exemple diferite din acest tablou se vede că în cazul reacției 8):



(XXVIII, 2—6)

cînd starea de tranziție implică capturare de electron la centrul de reacție, substituenții acceptori de electron produc accelerarea reacției și ρ este pozitiv. În cazul reacției 10):



(XXVIII, 2—7)

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

cînd formarea stării de tranziţie implică donare de electron de la centrul de reacţie, ea este accelerată de donorii de electroni, iar ρ este în consecinţă negativ.

Aceste două reacţii sînt vizualizate prin curbele energiei libere din figura XXVIII—6.

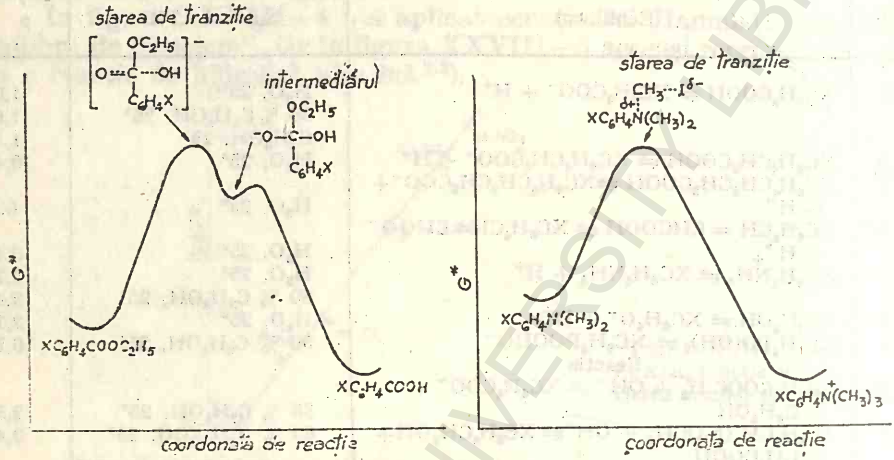


Fig. XXVIII—6. — Profilul energiei libere pentru reacţiile *8)* şi *10)* din tabloul XXVIII-3

În cazul unui echilibru, cînd constanta de reacţie ρ este pozitivă, substituentul acceptor favorizează procesul direct, comparativ cu substituentul donor de electron care-l facilitează pe cel invers.

Executarea unei reacţii în solvenţi diferiţi are un efect semnificativ asupra constantei de reacţie ρ dar foarte mic asupra valorilor lui σ.

Valorile lui ρ şi σ necesare pentru corelarea efectelor de substituent la nucleul benzenic cu viteza de reacţie a unui centru necunoscut din moleculă, pot fi folosite pentru diagnosticarea mecanismului de reacţie respectiv.

Astfel, pentru o reacţie de tipul:

$$S + Y \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SY \xrightarrow{k_2} Pr \qquad \text{(XXVIII, 2—8)}$$

aplicînd principiul staţionarităţii rezultă:

$$[SY] = \frac{k_1[S][Y]}{k_{-1} + k_2}, \qquad \text{(XXVIII, 2—9)}$$

care introdusă în expresia vitezei de formare a produsului de reacţie conduce la:

$$\frac{d[Pr]}{dt} = k_2[SY] = \frac{k_1 k_2[S][Y]}{k_{-1} + k_2} = k_{obs}\,[S][Y] \qquad \text{(XXVIII, 2—10)}$$

În cazul cînd $k_2 \gg k_{-1}$, $k_{obs} \simeq k_1$ (XXVIII, 2—11)

și aplicarea ecuației lui Hammett este deplin justificată. Parametrul ρ care se calculează din datele cinetice în acest caz se referă la prima etapă limitativă a reacției.

Dacă însă $k_{-1} \gg k_2$, ecuația lui Hammett poate fi de asemenea formal satisfăcută. Într-adevăr :

$$k_{obs} \simeq (k_1/k_{-1})\, k_2 \simeq K k_2. \qquad \text{(XXVIII, 2—12)}$$

Ecuația lui Hammett pentru această situație are forma :

$$\lg \frac{k_{obs}}{k_{0,obs}} = \lg \frac{K}{K_0} + \lg \frac{k_2}{k_{0,2}}, \qquad \text{(XXVIII, 2—13)}$$

în care $k_{0,obs}$, $k_{0,2}$ și K_0 reprezintă constante de viteză, respectiv de echilibru pentru compusul nesubstituit. Din această relație presupunînd că ambele etape sînt guvernate de ecuația lui Hammett, rezultă :

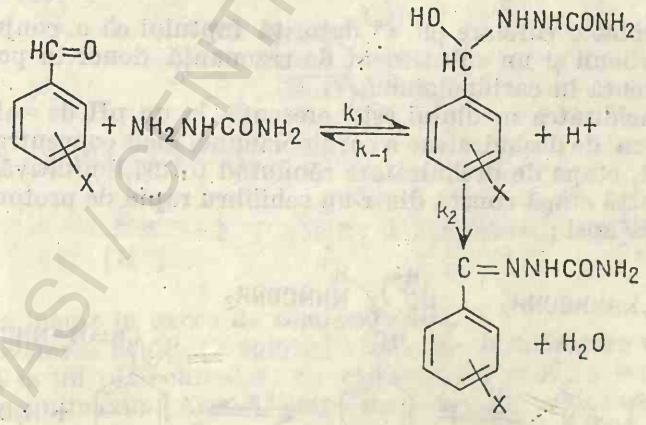
$$\rho_{obs}\, \sigma = \rho' \sigma + \rho'' \sigma.$$

Așadar :

$$\lg \frac{k_{obs}}{k_{0,obs}} = \sigma(\rho' + \rho'').$$

Într-un astfel de proces, parametrul ρ_{obs} reprezintă mărimea observată experimental a cărei valoare este suma algebrică a valorilor care descriu etapele separate.

În cazul în care constantele de viteză k_1, k_{-1} și k_2 sînt comparabile, ecuația lui Hammett nu se poate folosi pentru obținerea lui k_{obs}. Aceasta însă nu înseamnă că ea nu poate fi aplicată pentru etapele individuale. Pentru exemplificare vom folosi reacția lui Jencks[1]) la a cărei elucidare ecuația lui Hammett a fost de un real folos. Reacția dintre benzaldehidele substituite și semicarbazidă în soluție de apă-etanol la 25°C, în prezență de NaCl pentru a se menține tăria ionică constantă este :



(XXVIII, 2—14)

[1]) W. P. Jencks în „The Hammett Equation", Cambridge, 1973, p. 58.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În exces de semicarbazidă se obţine o cinetică de pseudoordinul unu. Dacă soluţia este tamponată la pH 8, etapa de deshidratare este atît de mult încetinită încît se poate determina concentraţia de echilibru a carbinolaminei şi deci a constantei de echilibru $K = k_1/k_{-1} = \dfrac{[>C(OH)NH_3]}{[>C=O][NH_2R]}$;

Corelarea dintre $\lg K$ şi σ este prezentată în figura XXVIII—7 care conduce la o valoare $\rho = 1{,}81$.

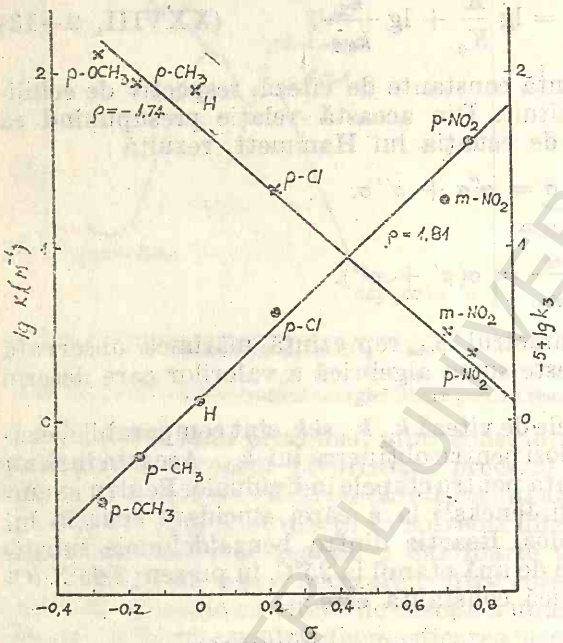
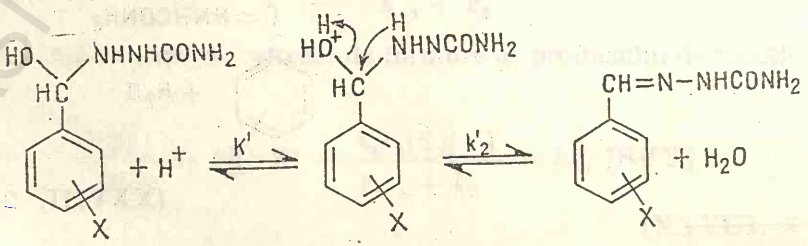


Fig. XXVIII—7. — $\lg K$ funcţie de σ pentru echilibrul carbinolamină-carbonil (●); $\lg k_2$ vs σ pentru deshidratarea carbinolaminei ×.

Este de aşteptat o corelare cu σ^+ datorită faptului că o conjugare între gruparea carbonil şi un substituent de rezonanţă donor în poziţia *para*, nu este prezentă în carbinolamină.

Dacă aciditatea mediului este crescută la un pH de valoare 6—7, creşte şi viteza de deshidratare a carbinolaminei încît concentraţia se micşorează mult, etapa de deshidratare rămînînd totuşi limitativă de viteză. De fapt această etapă constă dintr-un echilibru rapid de protonare urmat de eliminarea apei:



(XXVIII, 2—15

astfel că $k_2 = K'k_2'$.

Viteza totală de reacție este evaluată ca viteza de formare a semicarbazonei, echivalentă cu viteza de consumare a benzaldehidei substituite:

$$\frac{d[>C=NHR]}{dt} = -\frac{d[>C=O]}{dt} = k_{obs}\,[>C=O]. \qquad \text{(XXVIII, 2—16)}$$

La aceste valori de aciditate procesul de eliminare al apei este determinant de viteză ($k_2 \ll k_{-1}$):

$$k_{obs}\,[>C=O] = k_2\left[>C\begin{matrix}OH\\NHR\end{matrix}\right][H^+], \qquad \text{(XXVIII, 2—17)}$$

astfel că

$$k_2 = \frac{k_{obs}\,[>C=O]}{[H^+]\left[>C\begin{matrix}OH\\NHR\end{matrix}\right]}.$$

Raportul $[>C=O]/\left[>C\begin{matrix}OH\\NHR\end{matrix}\right]$ se calculează cu ajutorul constantei de echilibru K în prealabil determinată, de unde rezultă imediat valoarea constantei de viteză k_2. Corelarea acesteia cu valorile lui σ duce la valoarea $\rho = -1{,}74$ cum se vede din figura XXVIII—7. Rezultatul obținut sugerează că substituenții produc această valoare puternic negativă a lui ρ pentru echilibrul de protonare (după cum era de așteptat), în timp ce pierderea unei molecule de H_3O^+ este un proces sincron cu ρ mic.

Deoarece

$$K = \frac{\left[>C\begin{matrix}OH\\NHR\end{matrix}\right]}{[>C=O]\,[NH_2R]},$$

rezultă din ecuația (XXVIII, 2—17):

$$\frac{k_{obs}}{[H^+]} = k_2K[NH_2R] = k_2K \cdot \text{const.}, \qquad \text{(XXVIII, 2—18)}$$

întrucît s-a lucrat în exces de semicarbazidă.

La creșterea acidității soluției viteza de deshidratare crește și mai mult, pînă la un pH echivalent cu valoarea 3,7 $= K_a$ a semicarbazidei, cînd atinge un maxim. Atunci, etapa inițială a atacului nucleofil devine limitativă de viteză ca și concentrația nucleofilului, astfel că viteza de reacție descrește. Urmează ca la aceste acidități mari

$$k_{obs} = k_1$$

şi graficul lg k_{obs} funcţie de σ cu panta $\rho = 0{,}91$ indică accelerarea reacţiei prin substituenţi donori de electron care era de aşteptat (fig. XXVIII—8, pH = 1,75). La pH = 3,9 se vede din figură că are loc schimbarea etapei determinante de viteză, atacul nucleofil prin benzaldehida substituită cu grupe donoare de electron, şi deshidratarea, cu grupe acceptoare de electron.

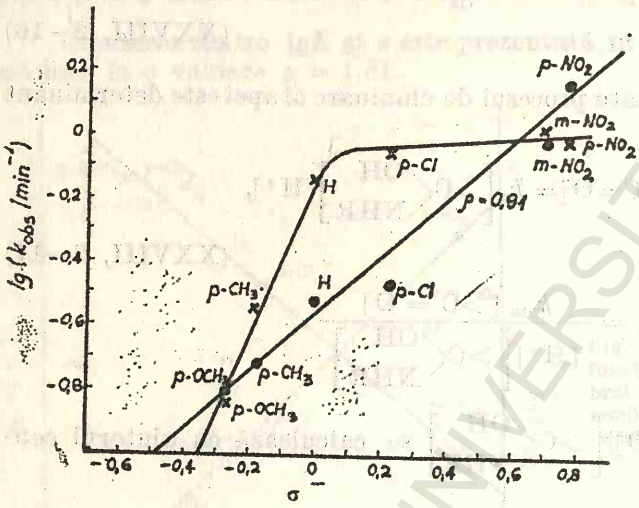


Fig. XXVIII—8. — Lg k vs σ pentru formarea semicarbazidei la pH 1,75 ●) şi pH 3,9 ×).

Ecuaţia lui Hammett este aplicabilă numai pentru compuşii aromatici substituiţi în *meta* şi *para* cînd substituenţii se găsesc suficient de departe de centrul de reacţie pentru ca efectele sterice să fie foarte mici. Pentru compuşii alifatici sau cei aromatici *orto* substituiţi trebuie luate în consideraţie şi efectele sterice alături de cele inductive şi de rezonanţă ale unei schimbări structurale. Tratarea acestui caz se datoreşte lui Taft[1]) care se bazează pe izolarea variabilei polare (inductive) şi folosirea valorilor ei la corelarea reacţiilor în care numai variabila polară este afectată semnificativ de schimbarea substituenţilor. Prin analogie cu constantele din ecuaţia lui Hammett, constantele respective sînt notate σ^* şi ρ^*.

Pentru izolarea variabilei polare, în definiţia lui σ^*, Taft face presupunerea că viteza relativă a hidrolizei acide $\lg(k/k_0)_A$ este guvernată numai de efectele sterice şi de rezonanţă, în timp ce a hidrolizei bazice lg $(k/k_0)_B$ este afectată de efectul polar al grupei R sau de aceleaşi efecte sterice şi de rezonanţă prezente în hidroliza acidă. Diferenţa dintre aceşti doi termeni reprezintă o măsură a efectului polar (inductiv) de substituent al grupei R astfel că σ^* se defineşte :

$$\sigma^* = \frac{1}{2{,}48}\,[\lg\,(k/k_0)_B - \lg(k/k_0)_A]. \quad \text{(XXVIII, 2—19)}$$

Factorul 1/2,48 este arbitrar ales[1]) pentru a plasa valorile σ^* pe aceeaşi

[1]) R. W. Taft jr. *J. Chem. Phys.* **26**, 93 (1957).

scală cu valorile σ ale lui Hammett. (k/k_0) este raportul dintre constanta de hidroliză a esterului $RCO_2C_2H_5$ și constanta de viteză a hidrolizei standard pentru $R = CH_3$.

Semnificația fizică a lui σ^* este similară cu partea inductivă din termenul general σ al lui Hammett. σ^* prezintă proprietăți de aditivitate și s-a găsit o corelare calitativă σ^* — proprietăți de legătură și electronegativități.

Dacă datele experimentale verifică relația $\lg (k/k_0) = \sigma^* \rho^*$ pentru o serie de reacții, înseamnă că efectele de rezonanță și sterice nu se schimbă semnificativ în cadrul seriei. Evident, sînt de așteptat excepții pentru substituenții nesaturați sau voluminoși care introduc impedimente sterice total diferite față de al grupei CH_3. Pentru a se ține seama de aceste impedimente la ecuația originală a lui Taft se mai adaugă încă un termen:

$$\lg(k/k_0) = \sigma^*\rho^* + E_s\delta, \qquad \text{(XXVIII, 2—20)}$$

în care E_s este constanta de substituent pentru variabila sterică. Reprezentarea grafică $\lg(k/k_0) - \sigma^*\rho^*$ funcție de E_s a condus la o dreaptă pentru multe reacții studiate[1]).

3. ASPECTE TERMODINAMICE ALE ECUAȚIEI LUI HAMMETT

Pînă nu de mult ecuația lui Hammett a fost socotită ca o relație empirică cu considerarea arbitrară că energia liberă variază și ca atare valorile σ și ρ pot fi explicate în funcție de interacțiile electronice ale substituenților cu centrele de reacție.

Energia liberă a unei molecule la zero absolut în vid, derivă din vibrațiile ei pe nivelul zero, împreună cu contribuțiile energiei potențiale: efectele inductive și de rezonanță. La o temperatură oarecare și sub influența moleculelor de solvent, termenii energiei potențiale vor fi mascați de energiile cinetice distribuite între diferitele grade de libertate ale moleculei, împreună cu contribuțiile energiei cinetice și potențiale asociate solvatării. În consecință, energia liberă totală este un amestec complicat de mai multe tipuri de energii și factori de probabilitate care compun entalpia și entropia totală, încît nu sînt ușor de anticipat teoretic variațiile acestor mărimi atunci cînd are loc o reacție chimică. De aceea, una din problemele mult dezbătute astăzi este corelarea ecuației lui Hammett cu parametrii termodinamici. Vitezele de reacție și deci energiile libere de activare ale reacțiilor pot fi explicate în mod satisfăcător de către teoria electronică. Entalpiile însă, care conțin contribuția totală a formei inductive și de rezonanță din energia potențială, deseori prezintă variații care nu-și găsesc o explicație simplă ca în cazul seriilor de reacții în care singura diferență de la un compus la celălalt este o schimbare în substituție la o depărtare suficientă de centrul de reacție. De aceea, nu se poate

[1]) R.W. Taft jr. *J.Am. Chem. Soc.*, **75**, 4538 (1953).

generaliza concluzia că reacţiile care verifică ecuaţia lui Hamemett au valorile lui ΔH proporţionale cu ΔG şi că ΔS este zero sau constantă într-un set de reacţii. În cele ce urmează se va încerca o fundamentare termodinamică a acestei ecuaţii plecînd de la considerentele cinetice pe care le oferă teoria complexului activat. Iată setul de ecuaţii bine cunoscute care vor servi la prezentarea acestei probleme:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K = -2{,}303RT\lg K, \qquad \text{(XXVIII, 3—1)}$$

$$k_{obs} = \frac{k_B T}{h} \overset{*}{K}; \qquad \overset{*}{K} = \frac{k_{obs}\, h}{k_B T} \qquad \text{(XXVIII, 3—2)}$$

Dar

$$\Delta \overset{*}{G} = -RT\ln \overset{*}{K} = -RT \ln \frac{k_{obs}\, h}{k_B T}, \qquad \text{(XXVIII, 3—3)}$$

încît

$$\ln k_{obs} = \ln \frac{k_B}{h} + \ln T - \frac{\Delta \overset{*}{H}}{RT} + \frac{\Delta \overset{*}{S}}{R}; \qquad \text{(XXVIII, 3—4)}$$

Pe de altă parte

$$\ln k_{obs} = \ln A - E/RT, \qquad \text{(XXVIII, 3—5)}$$

din care prin determinarea experimentală a lui k_{obs} la diverse temperaturi se calculează valoarea energiei de activare E şi a factorului preexponenţial A. De aici se poate obţine imediat $\Delta \overset{*}{H}$, după cum urmează:

$$\frac{d\ln k_{obs}}{dT} = \frac{E}{RT^2} \qquad \text{(XXVIII, 3—6)}$$

Derivînd în raport cu temperatura ecuaţia (XXVIII, 3—4) şi substituind apoi în (XXVIII, 3—6) se obţine:

$$\frac{d\ln k_{obs}}{dT} = \frac{\Delta \overset{*}{H} + RT}{RT^2} \qquad \text{(XXVIII, 3—6')}$$

Egalînd ec. (XXVIII, 3—6) cu (XXVIII, 3—6') se obţine:

$$\Delta \overset{*}{H} = E - RT \qquad \text{(XXVIII, 3—7)}$$

Să presupunem o reacție simetrică, de echilibru în care are loc următoarea substituție:

$$X-C_6H_4-COOH + Y-C_6H_4-COO^- \overset{K_X/K_Y}{\rightleftharpoons} X-C_6H_4-COO^- + Y-C_6H_4-COOH \qquad \text{(XXVIII, 3—8)}$$

Ecuația lui Hammett particularizată pe acest sistem poate fi scrisă:

$$\lg \frac{k_X}{k_Y} = \rho \lg \frac{K_X}{K_Y} \qquad \text{(XXVIII, 3—9)}$$

unde k_X și k_Y sînt constantele de viteză ale centrului de reacție din nucleul benzenic care leagă substituenții X respectiv Y în poziția *para* spre exemplu; K_X și K_Y reprezintă constantele de ionizare în apă la 25°C ale acizilor benzoici corespunzători substituiți.

Din ecuațiile (XXVIII, 3—1) și (XXVIII, 3—3) combinate cu ecuația (XXVIII, 3—9) rezultă relația:

$$-\frac{\overset{*}{\Delta G_X}}{RT} + \frac{\overset{*}{\Delta G_Y}}{RT} = \rho\left(-\frac{\Delta G_X^0}{RT} + \frac{\Delta G_Y^0}{RT}\right),$$

astfel că

$$\overset{*}{\Delta G_Y} - \overset{*}{\Delta G_X} = \rho(\Delta G_Y^0 - \Delta G_X^0), \qquad \text{(XXVIII, 3—10)}$$

care mai poate fi scrisă sub forma succintă[1]:

$$\delta_X \overset{*}{\Delta G} = \rho \delta_X \Delta G^0, \qquad \text{(XXVIII, 3—11)}$$

unde prin δ_X s-a notat efectul unei schimbări în substituție. Ea arată că ecuația Hammett este un exemplu de relație liniară a energiei libere cunoscută în literatura de specialitate sub denumirea prescurtată LFER (linear free energy relationship).

Să ne referim acum la constanta de echilibru K a acestei reacții dată de raportul K_X/K_Y, pentru care în baza acelorași considerații de mai sus:

$$-2{,}303RT \lg \frac{K_X}{K_Y} = \delta_X \Delta G^0. \qquad \text{(XXVIII, 3—12)}$$

Scriind o astfel de relație în funcție de energiile libere ale tuturor moleculelor participante la echilibru, avem:

$$-2{,}303\ RT \lg \frac{K_X}{K_Y} = \delta_X\ \Delta G^0 = G^0_{X-C_6H_4COOH} + G^0_{Y-C_6H_4-COOH} -$$
$$- G^0_{XC_6H_4COO^-} - G^0_{XC_6H_4COO^-}. \qquad \text{(XXVIII, 3—13)}$$

La rîndul său un termen de tipul $G^0_{XC_6H_4COO^-}$ poate fi exprimat astfel:

$$G^0_{X-C_6H_4COO^-} = G^0_{COO^-} + G^0_{C_6H_4} + G^0_X + G^0_{(X)(C_6H_4)} +$$
$$+ G^0_{(C_6H_4)(COO^-)} + G^0_{(X)(COO^-)}, \qquad \text{(XXVIII, 3—14)}$$

[1]) C. D. Johnson, „The Hammett Equation" Cambridge, 1973, p. 140.

în care primii termeni reprezintă energiile libere ale grupării laterale, a sistemului benzenoid de care este legată şi a substituentului, considerate „izolat", iar ultimii trei termeni se referă la energiile libere de interacţie între aceşti componenţi moleculari. Dacă cei patru termeni din ec. (XXVIII,3-13) sînt exprimaţi în acest mod, se obţine o expresie de 16 termeni dintre care doisprezece se anulează, astfel că se ajunge la relaţia:

$$-2{,}303RT\lg\frac{K_X}{K_Y}=\delta_X\Delta G^0=G^0_{(X)(COO^-)}+G^0_{(Y)(COO^-)}-G^0_{(X)\,(COOH)}-G^0_{(Y)(COOH)} \qquad \text{(XXVIII, 3 — 14')}$$

care arată că valoarea constantei de echilibru dată de acest raport depinde numai de energiile libere de interacţie dintre gruparea carboxil şi anionul său, cu substituenţii X şi Y din poziţia *para*.

Dacă ne referim acum la o serie de reacţii în care gruparea laterală notată în general cu Z generează o stare de tranziţie $\overset{*}{Z}$, putem defini în mod analog raportul lg k_X/k_Y al reacţiei simetrice considerate:

$$X-C_6H_4-Z+Y-C_6H_4-\overset{*}{Z}\overset{k_X/k_Y}{\rightleftharpoons}X-C_6H_4-\overset{*}{Z}+Y-C_6H_4-Z \qquad \text{(XXVIII, 3—15)}$$

Astfel:

$$-2{,}303\lg\frac{k_X}{k_X}=\delta_X\Delta\overset{*}{G}=G^0_{(X)\ (\overset{*}{Z})}+G^0_{(Y)\ (Z)}-G^0_{(X)\ (Z)}-G^0_{(Y)\ (\overset{*}{Z})}. \qquad \text{(XXVIII, 3—16)}$$

Substituirea ecuaţiilor (XXVIII, 3—14) şi (XXVIII, 3—16) în ec. (XXVIII, 3—11) arată că valabilitatea ecuaţiei lui Hammett depinde de faptul că variaţia energiei libere $\delta_X\Delta G^0$ produsă de introducerea unor *m*- sau *p*- substituenţi în sistemul acid benzoic-anion va fi proporţională cu variaţia corespunzătoare $\delta_X\Delta G^0$ sau $\delta_X\Delta\overset{*}{G}$ produsă de aceeaşi substituţie, într-un ciclu benzenic de care este legată orice altă grupare laterală reacţionabilă. De aceea, în cazul substituenţilor pentru care această proporţionalitate nu se verifică se modifica natura reacţiei simetrice (XXVIII, 3—8); prin urmare este îndreptăţită folosirea sistemului anilină—ionul anilin, clorură de fenildimetilcarbonil—ionul carboniu pentru a egala caracterul diferenţei de interacţie a substituentului Z şi $\overset{*}{Z}$. O astfel de vizualizare a ecuaţiei lui Hammett, funcţie de echilibrele (XXVIII, 3—8) şi (XXVIII, 3—15), clarifică cu ajutorul relaţiilor (XXVIII, 3—14) şi (XXVIII, 3—16) că mulţi din factorii complicaţi care contribuie la energia liberă totală se anulează, întrucît ei sînt echivalenţi în ambele părţi ale echilibrului.

Să ne ocupăm acum de posibilitatea extinderii ecuaţiei liniare a energiilor libere la o relaţie liniară de entalpii, adică

$$\delta_X\Delta G=\delta_X\Delta H-T\delta_X\Delta S, \qquad \text{(XXVIII, 3—17)}$$

în care $\delta_X\Delta S=0$.

O serie de reacţii care corespund acestei condiţii este denumită *izoentropică*. Numai la unele reacţii însă s-a obţinut o bună core-

lare liniară între lgk sau ΔH^* și σ. Exemplificăm prin reacția de hidroliză alcalină a benzoatului de etil într-un amestec de 56% acetonă — apă[1]) la 25°C, prezentată în tabloul XXVIII—4.

TABLOUL XXVIII—4

Parametrii termodinamici ai reacției de hidroliză alcalină a benzoaților de etil

Substituent	k $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	ΔH^* 4,18 $kJ \cdot mol^{-1}$	ΔS^* 4,18 $JK^{-1} \cdot mol^{-1}$
p-NH_2	$8{,}64\ 10^{-5}$	16,70	−22,9
m-NH_2	$1{,}66\ 10^{-3}$	14,98	−22,8
p-CH_3	$1{,}14\ 10^{-3}$	15,16	−22,9
m-CH_3	$1{,}69\ 10^{-3}$	14,87	−23,2
H	$2{,}89\ 10^{-3}$	14,56	−23,1
p-NO_2	$2{,}46\ 10^{-1}$	12,40	−21,4
m-NO_2	$1{,}37\ 10^{-1}$	12,80	−21,4

O altă serie de reacții, numită *izoentalpică* ar trebui să răspundă la condiția $\delta_X \Delta H = 0$. În realitate nu s-au găsit exemple practice de acest fel decît pentru reacția de ionizare a acizilor acetici substituiți, la care împrăștierea valorilor lui ΔH^0 să fie foarte mică.

Leffler și Grunwald[2]) propun o relație mult mai generală în care diferența variațiilor de entropie este proporțională cu diferența variațiilor de entalpie, iar energiile cinetice și de solvatare sînt proporționale cu energiile potențiale pentru un set de reacții sau echilibre, deci:

$$\delta_X \Delta H = \beta \delta_X \Delta S \qquad \text{(XXVIII, 3—18)}$$

În continuare, cum:

$$\delta_X \Delta G = \delta_X \Delta H - T(\delta_X \Delta H)/\beta$$

sau încă

$$\delta_X \Delta G = \delta_X \Delta H(1 - T/\beta), \qquad \text{(XXVIII, 3—19)}$$

rezultă imediat că seriile izoentropice și izoentalpice sînt cazuri limită ale ecuației (XXVIII, 3—19) cînd β are valoarea infinit, respectiv zero. După cum se vede, această constantă are dimensiunea unei temperaturi astfel că atunci cînd se lucrează la o temperatură egală cu β, ec. (XXVIII, 3—19) arată că toate reacțiile din seria considerată vor decurge cu aceeași viteză sau dacă ne referim la un echilibru, toate vor avea aceeași constantă de echilibru, deoarece $\delta_X \Delta G$ va fi zero. De aceea constanta β este denumită temperatură izocinetică. Relația lui Leffler și Grunwald apare în litera-

[1]) E. Tommila C. N. Hinshelwood, *J. Chem.Soc.*, 1801 (1938).

[2]) J. E. Leffler, E. Grunwald, „Rates and Equilibria of Organic Reactions", New York, 1963.

tura de specialitate sub diverse denumiri ca: ecuaţia liniară entalpie-entropie, ecuaţia izocinetică sau legea de compensare. Într-adevăr un număr foarte mare de reacţii şi echilibre dau o reprezentare liniară $\Delta H - \Delta S$ şi aceasta poate apărea ca o explicaţie cel puţin parţială, pentru ecuaţia lui Hammett. Totuşi şi ecuaţia lui Leffler şi Grunwald este criticabilă. Astfel, Pedersen[1]) a arătat, folosind date ipotetice, că o dependenţă liniară $\Delta H - \Delta S$ poate proveni din faptul că erorile de măsurat pentru ΔH sînt proporţionale cu acelea pentru ΔS, încît această relaţie nu este suficientă pentru a stabili o corelaţie liniară $\Delta G - \Delta H$.

Într-adevăr în acest din urmă caz erorile nu mai sînt proporţionale în ΔG care derivă din măsurări mai precise efectuate la o singură temperatură.

Oricum există un număr mare de seturi de reacţii ce satisfac ecuaţia lui Hammett pentru care însă nici una din cele două reprezentări nu este liniară.

Teoria izocinetică prevede de asemenea o corelare între ρ şi $(1-\beta)/T$) conform ecuaţiei (XXVIII, 3—19). Dar aşa cum arată Bitterwolf, Linder şi Ling[2]), sînt necesare mult mai multe date pentru a se putea trage o concluzie dintr-o astfel de corelare.

Datele experimentale din literatură au mai arătat că σ este independent de temperatură ceea ce ar avea ca urmare că energia liberă de activare trebuie să fie proporţională cu entalpia dacă o serie de reacţii verifică ecuaţia lui Hammett pe un domeniu oarecare de temperaturi[3]). Astfel, dacă se consideră o serie de reacţii formate din substanţele A, B, C şi D care verifică ecuaţia lui Hammett la două temperaturi diferite T_1 şi T_2, atunci reprezentarea $\lg k$ sau $\lg K$ funcţie de $1/T$ are aspectul din figura XXVIII—9. În consecinţă $\delta_X \Delta G$ este proporţional cu $\delta_X \Delta H$ la orice temperatură. Dacă această proporţionalitate nu este respectată,

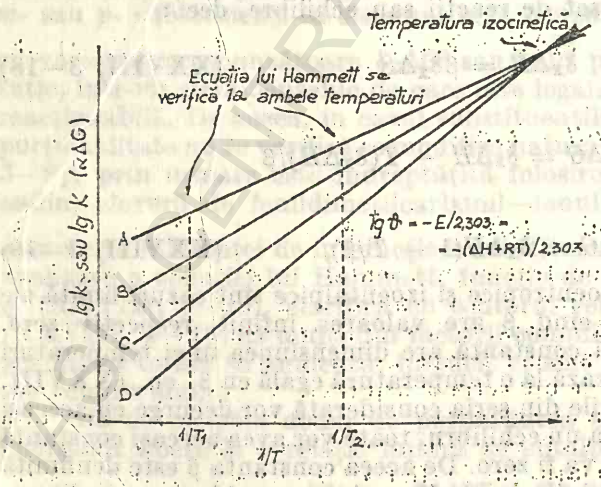


Fig. XXVIII—9. — Proporţionalitatea lui ΔG cu ΔH ca urmare a independenţei lui σ de temperatură.

[1]) R. C. Pedersen, *J. org. Chem.*, **29**, 3133 (1964).

[2]) T. E. Bitterwolf; R. E. Linder; A. C. Ling, *J. Chem. Soc.*, B1073 (1970).

[3]) L. G. Hepler, *Canad. J. Chem.*, **49**, 2803 (1971).,

se obține situația ilustrată în figura XXVIII—10 unde, după cum se vede, dacă ecuația lui Hammett este verificată la temperatura T_1 nu este în schimb la temperatura T_2. Cu toate acestea, deoarece domeniul de

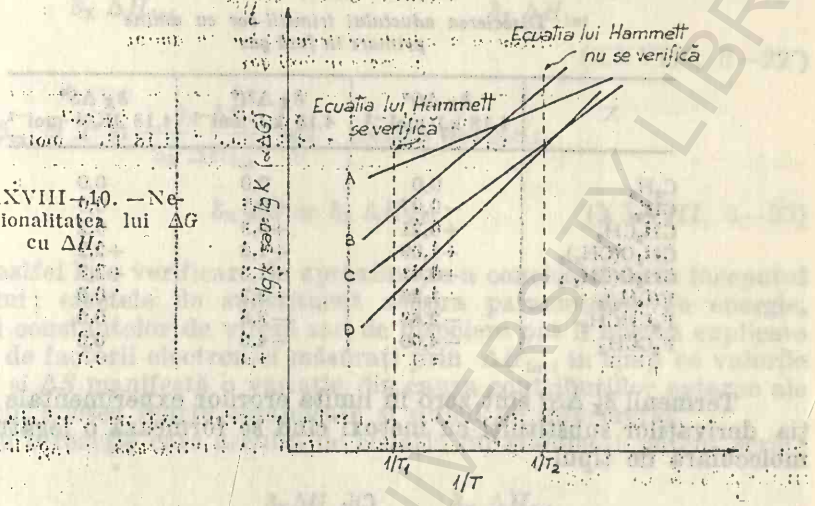


Fig. XXVIII—10. — Neproporționalitatea lui ΔG cu ΔH.

temperatură pe care se lucrează experimental pentru studiul variației lui ΔG, este relativ mic, posibilitatea de a prevedea deviațiile de la ecuație este foarte redusă dacă nu chiar imposibilă.

O analiză mai detaliată a defecțiunilor teoriei izocinetice se datorește lui Larson și Hepler[1]). Ei consideră contribuțiile la ΔH și ΔS ale factorilor externi, cum este interacția solvent—substanță dizolvată (ΔH_{ext}, ΔS_{ext}) și a factorilor interni proveniți din diferențele (în entalpie și entropie) dintre moleculele implicate în cele două părți ale echilibrului sau între moleculele reactante și complexul activat, (ΔH_{int}, ΔS_{int}). Cînd sistemele implicate sînt simetrice adică de tipul (XXVIII, 3—8) sau (XXVIII, 3—15), ΔS_{int} este considerat zero astfel că:

$$\delta_X \Delta S = \delta_X \Delta S_{ext}. \qquad \text{(XXVIII, 3—20)}$$

O confirmare convingătoare că $\delta_X \Delta S_{int} = 0$ oferă datele lui Taft [2]) și colaboratorii obținute la studiul reacției simetrice:

$$\overset{+}{X}CH_2NH_2 - \overset{-}{B}(CH_3)_3 + CH_3CH_2NH_2 \rightleftharpoons XCH_2NH_2 + \overset{+}{C}H_3CH_2NH_2 - \overset{-}{B}(CH_3)_3$$

(XXVIII, 3—21)

---

[1]) J. W. Larson, I.G. Hepler, în „Solute—Solvent Interaction", ed. J. F Coetzee J. D. Ritchie, London, 1969.

[2]) P. Love. R.B. Cohen, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2455 (1968).

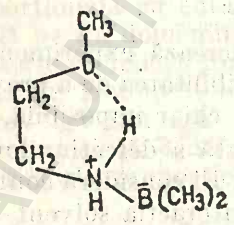
în fază gazoasă la 54°C cînd interacţia cu solventul era exclusă. Rezultatele lor sînt sumarizate în tabloul XXVIII—5.

TABLOUL XXVIII—5

Disocierea aductului trimetil-bor cu amine primare în fază gaz

X	$\delta_X \Delta G^0$ 4,18 kJ·mol^{-1}	$\delta_X \Delta H^0$ 4,18 kJ·mol^{-1}	$\delta_X \Delta S^0$ 4,18 JK^{-1}·mol^{-1}
C_2H_5	0,0	0,0	0,0
CH_3	−0,07	−0,1	0,0
CH_3CH_2	+0,21	+0,3	0,2
$CH_3O(CH_2)_3$	+1,09	+1,8	+2,2
$CH_3O(CH_2)_2$	+0,41	+1,3	+2,7
$F(CH_2)_2$	−1,29	−2,3	0,0
F_2CHCH_2	−2,83	−2,8	0,0
F_3CCH_2	−4,00	−4,0	0,0

Termenii $\delta_X \Delta S^0$ sînt zero în limita erorilor experimentale cu excepţia derivaţilor substituiţi cu metoxi cînd se formează o legătură intramoleculară de tipul:



Variaţii ale entropiei egale cu zero s-au mai găsit şi la reacţia de piroliză în fază de vapori a acetaţilor 1-ariletilici[1]).

Întrucît $\delta_X \Delta H_{ext}$ şi $\delta_X \Delta S_{ext}$ au aceeaşi cauză (interacţia cu solventul) pot fi considerate proporţionale:

$$\delta_X \Delta H_{ext} - \beta \delta_X \Delta S_{ext} = \beta_{ext}\, \delta_X \Delta S. \qquad \text{(XXVIII, 3—22)}$$

β_{ext} trebuie considerat a fi de mărime similară cu temperatura experimentului şi a fi acelaşi pentru tipurile de reacţii asemănătoare. Spre exemplu, el are valoarea 280 K atît pentru ionizarea acizilor carboxilici alifatici şi aromatici cît şi pentru a fenolilor. În acest caz putem scrie:

$$\delta_X \Delta H = \delta_X \Delta H_{int} + \beta_{ext}\, \delta_X \Delta S.$$

[1]) G. G. Smith, F. W. Kelly în „Progres in Physical Chemistry", A. Streitwieser R. Taft, New York, vol. 8, 1971.

Din ec. (XXVIII, 3—17) rezultă:

$$\frac{\delta_X \Delta G}{\delta_X \Delta H_{int}} = 1 + (\beta_{ext} - T)\, \delta_X \frac{\Delta S}{\delta_X \Delta H_{int}}. \qquad \text{(XXVIII, 3—22')}$$

Deoarece $\beta_{ext} \simeq T$ și $\frac{\delta_X \Delta S}{\delta_X \Delta H_{int}} \ll 1$, relația devine:

$$\delta_X \Delta G \simeq \delta_X \Delta H_{int}. \qquad \text{(XXVIII, 3—23)}$$

ajungînd astfel la o verificare de aproximație a concluziei de la începutul paragrafului; efectele de substituent asupra parametrilor de energie, logaritmul constantelor de viteză sau de disociere pot fi adesea explicate în funcție de factorii electronici măsurați prin ΔH_{int}, în timp ce valorile totale ΔH și ΔS manifestă o variație din cauza contribuțiilor externe ale înconjurării, adesea foarte complicate și dificil de interpretat.

Pentru o reacție care ascultă de ecuația lui Hammett putem scrie:

$$\rho\sigma = -\frac{\delta_X \Delta G}{2{,}303 RT} \simeq -\frac{\delta_X \Delta H_{int}}{2{,}303\, RT}, \qquad \text{(XXVIII, 3—24)}$$

prin care $\sigma \propto 1/T$, în concordanță cu observațiile experimentale.

Ecuațiile liniare ale energiei libere au ca scop prevederea unei relații cantitative între structură și comportarea cinetică, deși deocamdată posibilitatea de utilizare a unui astfel de procedeu descrește pe măsură ce numărul parametrilor ceruți crește.

Secțiunea a IV-a

CINETICA REACȚIILOR CU PARTICIPAREA FAZELOR SOLIDE

Capitolul XXIX

CARACTERIZARE GENERALĂ A REACȚIILOR CU PARTICIPAREA FAZELOR SOLIDE

1. REACȚIILE CU PARTICIPAREA FAZELOR SOLIDE CA PROCESE COMPLEXE

În secțiunile anterioare referitoare la reacțiile omogene în gaze și soluții, s-a arătat că desfășurarea acestora în condiții izoterme poate fi descrisă cu ajutorul perechilor de valori concentrație-timp. Întrucît reacțiile eterogene la care participă corpurile solide au loc în anumite puncte preferențiale ale sistemelor supuse cercetării, cum sînt cele de la suprafețele de separare (interfețele) dintre reactanți și produși de reacție, concentrația volumetrică (ca atare sau sub forma variabilei de conversie) nu mai poate fi utilizată pentru descrierea desfășurării acestora. Astfel, în locul concentrației volumetrice, se utilizează proprietăți ale sistemelor mai adecvate fenomenelor eterogene ca: masa de substanță reacționată sau formată pe unitatea de suprafață (ca și alte proprietăți proporționale cu aceasta), sau gradul de conversie α. De menționat faptul că în cazul utilizării gradului de conversie, independent de forma funcției $f(\alpha)$ din ecuația de viteză $\frac{d\alpha}{dt} = k\, f(\alpha)$, constanta cinetică, k, se exprimă în unități de timp reciproc.

Cinetica reacțiilor cu participarea fazelor solide este în mare măsură influențată de existența defectelor de rețea. Acestea exercită o influență directă prin faptul că regiunile de localizare ale defectelor sînt de regulă regiuni de reactivitate mai mare în raport cu restul rețelei cristaline, cît și una indirectă, prin faptul că difuzia reactanților către interfața de reacție ar fi de neconceput într-o rețea fără defecte.

Sensibilitatea vitezelor de desfășurare ale reacțiilor cu participarea fazelor solide la tratamentele termice, mecanice și chimice prealabile ale reactanților evidențiază clar influența defectelor de rețea asupra reactivității corpurilor solide.

Particularitățile amintite ale reacțiilor cu participarea fazelor solide, cumulate cu o reactivitate relativ redusă (în raport cu gazele sau corpurile dizolvate din soluții lichide) în condiții normale, și cu faptul că teoria cinetică a stării solide s-a consolidat mai tîrziu decît teoria cinetică a gazelor, au determinat unele dificultăți atît în cercetarea experimentală,

cît și în elaborarea unei teorii generale a activării pentru aceste procese. La cele arătate se adaugă și concepția nefundamentată asupra inerției chimice a solidelor, ce-și are originea în dogma alchimiei, potrivit căreia „corpora non agunt nisi soluta", și care, într-o formă declarată sau nu, s-a manifestat în preocupările unor chimiști pînă în primele decenii ale secolului nostru.

2. CLASIFICAREA REACȚIILOR CU PARTICIPAREA FAZELOR SOLIDE

Existența unor categorii variate de reacții cu participarea fazelor solide, ca și particularitățile lor menționate în paragraful anterior, determină unele dificultăți în încercările de a le clasifica în vederea sistematizării lor.

Una din clasificările ce prezintă oarecare interes are drept criteriu natura și, eventual, numărul fazelor care reacționează sau rezultă din reacție[1]). Astfel, distingem:

a) reacții în sisteme solid-gaz (descompunerea unor corpuri solide sau amestecuri de corpuri solide cu eliminarea unor compuși volatili, oxidarea metalelor (reacție de adiție), reducerea oxizilor metalici cu hidrogen etc.);

b) reacții în sisteme solid-lichid (sulfurarea unor metale);

c) reacții în sisteme solid-solid (formarea oxizilor micști, a sărurilor duble etc.).

O clasificare a reacțiilor cu participarea fazelor solide, utilă din punctul de vedere al descrierii cinetice și care sugerează unele elemente generale privind mecanismul de desfășurare al acestora, este redată schematic în figura XXIX—1[1]).

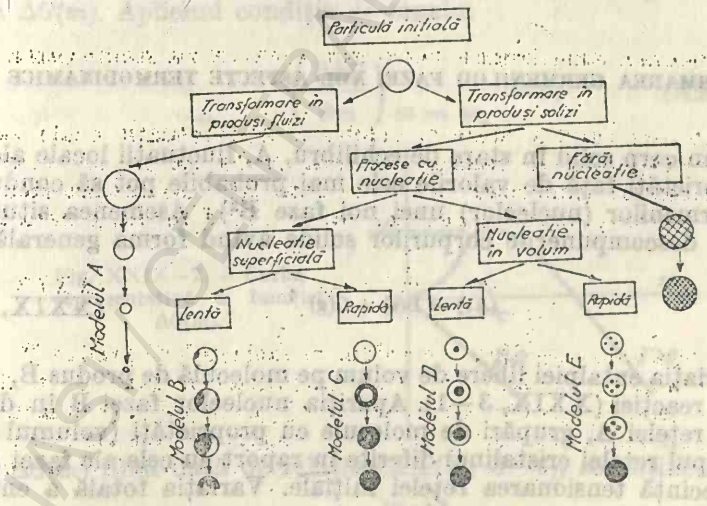


Fig. XXIX—1. —Principalele clase de reacții cu participarea fazelor solide.

[1]) J. Šestáк, V. Šatava, W. W. Wendlandt, *Thermochimica Acta*, **7**, 333 (1973).

Un număr important de reacții ale corpurilor solide încep în anumite regiuni ale rețelei cu formarea unor domenii constînd dintr-un număr mic de molecule ale produsului de reacție, denumite *germeni* sau *nuclee*. Procesul de formare al acestora poartă numele de *nucleație*. Clasificarea reacțiilor corpurilor solide redată în figura XXIX—1 conține o subclasificare a proceselor de nucleație ce intervin în desfășurarea acestora. Modelele de reacții ale solidelor prezentate descriu atît reacțiile unei singure faze solide (cum ar fi reacțiile de descompunere cu eliminarea unei componente volatile), cît și reacțiile în care reactanții solizi sînt asociați cu alți reactanți în orice stare de agregare. În situația din urmă, se presupune că unul dintre reactanți este constituit din corpuscule avînd dimensiuni atît de reduse, încît constituie un mediu de dispersie pentru cel de-al doilea. Potrivit celor arătate, reacțiile de forma generală A(s) + B (fluid) → AB (fluid) se încadrează în modelul *A*, pe cînd reacțiile avînd formele generale : A(s) + B(fluid) → AB(s) și A(s) + B(s) → AB(s) corespund modelului *C*. Pentru descrierea desfășurării reacțiilor din ultimele două categorii se dovedește de asemenea utilă imaginea unui proces continuu cu reactantul B adsorbit pe granulele reactantului A, al cărui volum se modifică continuu pînă la volumul produsului de reacție. În fine, ramura din extremitatea dreaptă a figurii XXIX—1 se referă la procesele cu participarea fazelor solide ce au loc fără nucleație, cum sînt cele de ordonare prezentate în volumul II.1 al acestei lucrări.

Un ultim model al reacțiilor corpurilor solide (modelul *F*), necuprins în schema din figura XXIX—1, se referă la reacțiile dintre solide avînd granule de dimensiuni comparabile. Potrivit acestui model elaborat de Komatsu[1]), reacțiile au loc numai în punctele de contact ale granulelor cristaline presupuse de formă sferică.

3. FORMAREA GERMENILOR FAZEI NOI. ASPECTE TERMODINAMICE

Într-un corp solid în stare de echilibru, A, fluctuații locale ale diferitelor proprietăți față de valorile cele mai probabile pot să conducă la apariția germenilor (nucleelor) unei noi faze B[2]). Asemenea situații se întîlnesc la descompunerile corpurilor solide avînd forma generală :

$$(As) \rightarrow B(s) + C(g) \qquad \text{(XXIX, 3—1)}$$

Fie ΔG_V variația entalpiei libere de volum pe moleculă de produs B, corespunzătoare reacției (XXIX, 3—1). Apariția nucleelor fazei B în diferite regiuni ale rețelei A, grupări de molecule cu proprietăți (volumul molecular sau tipul rețelei cristaline) diferite în raport cu cele ale fazei A, are drept consecință tensionarea rețelei inițiale. Variația totală a entalpiei

---

[1]) W. Komatsu, „Reactivity of Solids", Amsterdam, 1965, p. 182.

[2]) Fluctuațiile care conduc la apariția unor faze noi poartă numele de fluctuații eterofazice.

libere Gibbs, ΔG, asociată cu formarea unui germene ce conține m molecule, se compune dintr-o contribuție de volum și una superficială, adică:

$$\Delta G = m\Delta G_V + \sigma\gamma, \qquad \text{(XXIX, 3—2)}$$

unde σ reprezintă suprafața germenului, iar γ energia de tensionare pe unitatea de arie a interfeței ce separă germenul de rețeaua inițială. Produsul $\sigma\gamma$ reprezintă energia de tensionare corespunzătoare germenului considerat.

Fie v, volumul ce revine unei molecule a produsului de reacție B. Dacă se admite că germenii au formă sferică, atunci evident:

$$m = \frac{4\pi r^3}{3v}. \qquad \text{(XXIX, 3—3)}$$

Ținînd seama de (XXIX, 3—3), precum și de faptul că $\sigma = 4\pi r^2$, relația (XXIX, 3—2) se retranscrie în forma:

$$\Delta G = m\,\Delta G_V + (36\pi\, v^2)^{1/3}\, m^{2/3}, \qquad \text{(XXIX, 3—4)}$$

care, cu notațiile:

$$\left.\begin{aligned}\gamma(36\pi\, v^2)^{1/3} &= a\\ \Delta G_V &= -\,b\end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXIX, 3—5)}$$

și

devine:

$$\Delta G = am^{2/3} - bm. \qquad \text{(XXIX, 3—6)}$$

Funcția $\Delta G(m)$ dată de (XXIX, 3—6) este reprezentată grafic în figura XXIX—2[1]). Fie m_c, valoarea variabilei m corespunzătoare maximului funcției $\Delta G(m)$. Aplicînd condiția de maxim

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial m}\right)_{m = m_c} = 0, \qquad \text{(XXIX, 3—7)}$$

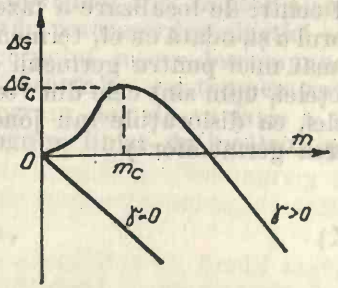


Fig. XXIX—2. — Curba reprezentativă a funcției $\Delta G(m)$.

funcția $\Delta G(m)$ fiind dată de relația (XXIX, 3—6), se obține:

$$m_c = \left(\frac{2a}{3b}\right)^3 \qquad \text{(XXIX, 3—8)}$$

[1]) P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, în „Chemistry of the Solid State", ed. W. E. Garner, London, 1955, p. 185.

sau, ținînd seama de (XXIX, 3—5),

$$m_c = -\left(\frac{2\gamma}{3\Delta G}\right)^3 36\pi v^2. \qquad \text{(XXIX, 3—9)}$$

Din (XXIX, 3—6) și (XXIX, 3—8), rezultă:

$$\Delta G_c = \frac{4a^3}{27b^2}. \qquad \text{(XXIX, 3—10)}$$

Se poate arăta cu ușurință că variația entalpiei libere Gibbs, ΔG_c, corespunzătoare maximului curbei $\Delta G(m)$, este egală cu o treime din energia de tensionare. Într-adevăr, ținînd seama de (XXIX, 3—5), (XXIX, 3—8) și (XXIX, 3—10), se obțin succesiv egalitățile [1]:

$$\frac{\Delta G_c}{\sigma\gamma} = \frac{\Delta G_c}{am_c^{2/3}} = \frac{\frac{4a^3}{27b^2}}{\frac{4a^3}{9b^2}} = \frac{1}{3}. \qquad \text{(XXIX, 3—11)}$$

Considerațiile termodinamice elementare prezentate evidențiază existența unor dimensiuni critice ale germenilor fazei noi. Germenii produsului de reacție pentru care $m < m_c$ și, ca atare, $\frac{\partial \Delta G}{\partial m} > 0$, sînt instabili și tind să refacă reactantul inițial A. Dimpotrivă, germenii apăruți în urma fluctuațiilor eterofazice, cu dimensiuni superioare dimensiunilor critice ($m > m_c$), pentru care $\frac{\partial \Delta G}{\partial m} < 0$, pot să crească liber, constituind centri de localizare a fazei noi.

Factorul a și, odată cu el, termenul pozitiv din ecuația (XXIX, 3—6), are valori mai mici pentru germenii care iau naștere în regiunile deformate ale rețelei, cum sînt cele din vecinătatea liniilor de dislocații. Deformările rețelei, ca dislocațiile sau joncțiunile intergranulare, favorizează deci formarea germenilor [2].

---

[1] O. A. Esin, P. V. Gheld, „Fiziceskaia himia pirometalurghiceskih proțessov", Sverdlovsk, Moskva, 1950, p. 321.

[2] G. Pannetier, P. Souchay, „Chimie générale. Cinétique chimique", Paris, 1964, p. 332.

Capitolul XXX

CINETICA REACȚIILOR DE DESCOMPUNERE ÎN SISTEME SOLID-GAZ

1. GENERALITĂȚI

Un grup important de reacții cu participarea fazelor solide îl constituie descompunerile solidelor reprezentate prin ecuația chimică generală:

$$\nu_A A(s) \rightarrow \nu_B B(s) + \nu_C C(g) \qquad (XXX,1-1)$$

din care fac parte descompunerile termice ale carbonaților, oxizilor, combinațiilor complexe, deshidratarea cristalohidraților etc., procese al căror studiu prezintă atît importanță aplicativă, cît și teoretică.

Pentru a sublinia caracterul de localizare al zonei de reacție în anumite regiuni ale cristalelor, reacțiile cu participarea fazelor solide în general și reacțiile de descompunere ale corpurilor solide în particular, au fost denumite *reacții topochimice*.

Din punct de vedere experimental, reacțiile de forma (XXX, 1—1) pot fi urmărite prin măsurători ale modificării cantității de substanță supusă descompunerii, sau ale cantității eliminate din componenta volatilă. Reacțiile pot fi de asemenea urmărite prin înregistrarea creșterii presiunii componentei volatile, într-un anumit volum. Procedeele menționate se aplică în condiții izoterme. Merită semnalat faptul că, paralel cu metodele izoterme pentru determinarea parametrilor cinetici, în cinetica eterogenă, în special în cinetica reacțiilor de tip (XXX, 1—1), se aplică metode neizoterme care se dovedesc a fi mult mai operative. În cazul metodelor neizoterme, valorile parametrilor cinetici se extrag din curbele de variație ale greutății corpului supus descompunerii (sau ale altei proprietăți proporționale cu aceasta) — cu temperatura, în condițiile încălzirii probei după un program dat de variație a temperaturii în timp. Astfel, în cazul unui program liniar de încălzire pentru care:

$$\frac{dT}{dt} = a, \qquad (XXX, 1-2)$$

ecuația de viteză

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \qquad (XXX, 1-3)$$

ia forma

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{a} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha). \qquad (XXX, 1-4)$$

Pentru valorificarea ecuației (XXX, 1—4) ca atare sau în alte forme adecvate obținerii valorilor parametrilor cinetici, s-a elaborat un număr de procedee care au constituit chiar obiectul unui capitol separat al cineticii chimice, denumit *cinetică neizotermă* [1]).

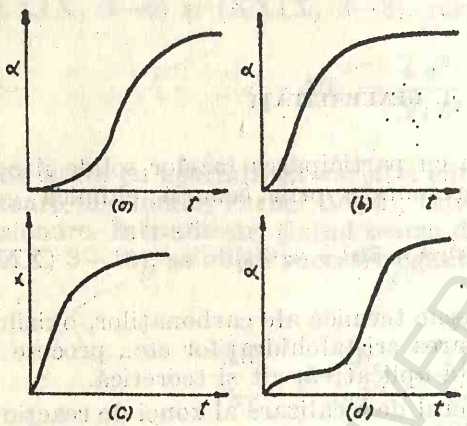


Fig. XXX—1 — Principalele tipuri de curbe $\alpha(t)$.

Revenind acum la cinetica izotermă a descompunerilor endoterme în sisteme solid-gaz, redăm în figura XXX—1, curbele $\alpha(t)$ ce se întîlnesc frecvent în descompunerea corpurilor solide. Acestea au formă sigmoidă, caracteristică reacțiilor autocatalitice. Perioada de inducție ce se înregistrează în primele momente ale reacției variază, pentru ca în unele cazuri (descompunerea azidei de plumb) să lipsească total (cazul *c*). Curba *d* corespunde degajării unei cantități mici de gaz înainte de declanșarea propriu-zisă a reacției (descompunerea cristalelor mari ale azidei de potasiu). Experiența arată că perioada de inducție poate fi scurtată prin mojarare, zgîriere a suprafeței cristalelor supuse descompunerii sau adăugare la acestea a unor mici cantități din produsul solid de reacție [2]).

2. CINETICA FORMĂRII ȘI CREȘTERII GERMENILOR

Pornind de la germenii potențiali (puncte ale rețelei unde este posibilă apariția germenilor), distingem două posibilități limită de transformare a acestora în germeni propriu-ziși și de creștere a germenilor astfel formați:

1) Energia liberă de activare a deplasării interfeței este inferioară energiei libere de activare a formării germenilor. În asemenea condiții, creșterea germenilor existenți se realizează cu viteze superioare formării germenilor, astfel încît produsul de reacție B ia forma unor germeni compacți distribuiți în rețeaua reactantului A (fig. XXX—2a) [3]). Fenomenul

[1]) E. Koch, „Non-Isothermal Reaction Analysis", London, New York. San Francisco, 1977. I. G. Murgulescu, E. Segal, *St.cerc.chim.*, 15, 261 (1967).
[2]) W. E. Garner, M. G. Tanner, *J.Chem.Soc.*, 47 (1930).
[3]) G. Pannetier, P. Souchay, op.cit., p. 333.

limitativ corespunzător acestui caz constă evident din formarea germenilor.

2) Energia liberă de activare a deplasării interfeței este superioară energiei libere de activare a formării germenilor. Acest caz corespunde creșterii cu viteză mică a germenilor formați aproape simultan, deplasarea interfeței constituind fenomenul limitativ. Suprafețele exterioare ale germenilor ajung în contact și înfășurătoarea suprafețelor tuturor germenilor se constituie ca interfață reacțională Acest caz este redat în figura XXX—2.

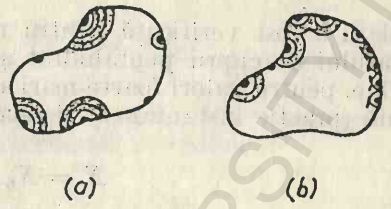


Fig. XXX—2. — Schița avansării interfeței de reacție: *a*) nucleație lentă; *b*) nucleație rapidă.

Cele două situații prezentate constituie de fapt două cazuri limită, cinetica reacțiilor de tip (XXX, 1—1), exprimată prin dependența funcțională $\alpha(t)$ oglindind contribuțiile celor două fenomene, de formare și creștere a germenilor, la procesul global[1]). Stabilirea legilor cinetice ale formării și creșterii germenilor formează obiectul prezentului paragraf.

Cinetica formării germenilor [2]).

a) *Nucleația unistadială.* Dacă pentru formarea germenilor critici este suficientă descompunerea unei singure molecule, legea de viteză a nucleației are forma simplă:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 (N_0 - N), \qquad \text{(XXX, 2—1)}$$

unde N_0 reprezintă numărul de germeni potențiali, N numărul de germeni formați la momentul t, iar k_1 constanta cinetică. Integrarea ecuației (XXX, 2—1) cu $N = 0$ la $t = 0$, conduce la expresia:

$$N = N_0 (1 - e^{-k_1 t}). \qquad \text{(XXX, 2—2)}$$

Ținînd seama de acest rezultat, ecuația (XXX, 2—1) ia forma:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 e^{-k_1 t} \qquad \text{(XXX, 2—3)}$$

cunoscută în literatură ca *legea exponențială de formare a germenilor.* Pentru momentele inițiale ale nucleației ($t \to 0$) sau pentru cazurile cînd constanta cinetică k_1 are valori mici (transformarea germenilor potențiali în germeni critici necesită escaladarea unor bariere energetice relativ

[1]) Informații referitoare la aceste fenomene pot fi obținute din urmărirea stadiilor inițiale ale descompunerii la microscop.

[2]) P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op.cit., p. 187.

înalte), prin dezvoltarea exponențialei în serie și reținerea primului termen, legea exponențială se transformă în legea liniară :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 , \qquad (XXX, 2-4)$$

a cărei formă integrală este :

$$N = k_1 N_0 t. \qquad (XXX, 2-5)$$

Legea liniară a fost verificată pentru momentele inițiale ale descompunerii sulfatului de cupru pentahidrat și alaunului de crom.

În fine, pentru valori foarte mari ale constantei cinetice k_1, nucleația este rapidă (practic instantanee) și relația (XXX, 2—2) ia forma :

$$N = N_0 . \qquad (XXX, 2-6)$$

b) *Nucleația polistadială.* Experiența a arătat că, în unele cazuri, nucleația poate fi descrisă și de legea :

$$N = kt^{\beta} . \qquad (XXX, 2-7)$$

Astfel, pentru descompunerea sulfatului de nichel heptahidrat, $\beta = 2$, iar pentru descompunerea azidei de bariu, $\beta = 3$. Ecuația cinetică (XXX, 2—7) poate fi justificată în ipoteza că nucleul stabil se formează prin succesiunea a β etape, fiecare etapă constînd în adăugarea cîte unei molecule la entitatea anterioară.

Vom presupune că numărul de germeni constînd dintr-o singură moleculă, formați la timpul t, N_1, este dat de legea liniară :

$$N_1 = k_1 N_0 t. \qquad (XXX, 2-8)$$

Vom admite de asemenea că legea de viteză a formării nucleelor constînd din două molecule ale produsului de reacție, are forma :

$$\frac{dN_2}{dt} = k_2 N_1 , \qquad (XXX, 2-9)$$

sau, avînd în vedere relația (XXX, 2—8),

$$\frac{dN_2}{dt} = N_0 k_1 k_2 t. \qquad (XXX, 2-10)$$

Ecuația cinetică integrală corespunzătoare are forma :

$$N_2 = N_0 k_1 k_2 \frac{t^2}{2} . \qquad (XXX, 2-11)$$

Procedînd în același mod, rezultă :

$$\frac{dN_3}{dt} = k_3 N_2 , \qquad \text{(XXX, 2—12)}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = N_0 k_1 k_2 k_3 \frac{t^2}{2} , \qquad \text{(XXX, 2—13)}$$

$$N_3 = N_0 k_1 k_2 k_3 \frac{t^3}{6} . \qquad \text{(XXX, 2—14)}$$

Presupunînd că germenii stabili sînt formați din β molecule ($m_c = \beta$), prin generalizarea rezultatelor precedente se obține :

$$N = N_0 k_1 k_2 k_3 \ldots k_\beta \frac{t^\beta}{\beta !} . \qquad \text{(XXX, 2—15)}$$

Introducînd notația :

$$\frac{N_0 k_1 k_2 k_3 \ldots k_\beta}{\beta !} = k ,$$

se regăsește legea cinetică a nucleației (XXX, 2—7).

Potrivit unei a doua interpretări, dacă se admite că germenii stabili apar în urma interacției bimoleculare a doi intermediari ce se formează fiecare cu viteză constantă, cinetica nucleației este redată de ecuațiile :

$$\frac{dN}{dt} = k(k_1 t)^2 , \qquad \text{(XXX, 2—16)}$$

$$N = \frac{k k_1^2 t^3}{3} . \qquad \text{(XXX, 2—17)}$$

S-a obținut astfel o formă particulară a ecuației (XXX, 2—7) pentru $\beta = 3$.

Cinetica creșterii germenilor. Datele microscopice au arătat că după atingerea unor dimensiuni vizibile, germenii cresc cu viteză constantă. Fie $r(t, t_0)$, dimensiunea liniară, la momentul t, a unui germene care a început să crească la momentul t_0 și $G(x)$, funcția ce exprimă viteza sa de creștere care, potrivit celor înainte arătate, se reduce la o constantă. Evident, în general,

$$r(t, t_0) = \int_{t_0}^{t} G(x)\, dx . \qquad \text{(XXX, 2—18)}$$

Volumul unui germene care a început să crească la momentul t_0, $v(t, t_0)$, poate fi exprimat prin relația :

$$v(t, t_0) = \sigma\, r(t, t_0)^{\lambda}, \qquad \text{(XXX, 2—19)}$$

în care σ reprezintă un factor de formă egal cu :
1, pentru creșterea unidimensională,
π, pentru creșterea circulară bidimensională,
$\frac{4}{3}\pi$, pentru creșterea tridimensională,
în cazul germenilor de formă sferică, iar $\lambda = 1, 2, 3$, pentru creșterea uni-, bi- și tridimensională, respectiv.

Volumul tuturor germenilor fazei B la momentul t (volumul total al produsului de reacție), independent de momentul începerii creșterii lor, se obține cu ajutorul expresiei integrale :

$$V(t) = \int_0^t v(t, t_0) \left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_{t=t_0} \mathrm{d}t_0, \qquad \text{(XXX, 2—20)}$$

care, ținînd seama de (XXX, 2—18) și (XXX, 2—19), se retranscrie în forma :

$$V(t) = \int_0^t \sigma \left[\int_{t_0}^t G(x)\, \mathrm{d}x\right]^{\lambda} \left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_{t=t_0} \mathrm{d}t_0. \qquad \text{(XXX, 2—21)}$$

Expresia (XXX, 2—21) reprezintă de fapt ecuația cinetică integrală generală care descrie reacțiile de forma (XXX, 1—1). Într-adevăr, volumul $V(t)$ este direct proporțional cu gradul de conversie $\alpha(t)$, așa încît, particularizînd expresia (XXX, 2—21) pentru diferite legi de formare și creștere ale germenilor, după cum vom arăta în continuare, se pot obține diferite funcții $\alpha(t)$, caracteristice descompunerilor solidelor cu eliminarea unei componente volatile [1]).

3. NUCLEAȚIE POLISTADIALĂ; CREȘTERE LINIARĂ A GERMENILOR

Ecuația cinetică integrală (XXX, 2—21) cu

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \beta\, k\, t^{\beta-1} \qquad \text{(XXX, 3—1)}$$

și

$$\int_{t_0}^t G(x)\, \mathrm{d}x = \gamma\,(t - t_0)\,;\ \gamma = \text{const.}, \qquad \text{(XXX, 3—2)}$$

---

[1]) G. Pannetier, P. Souchay, op.cit., p.337.
P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op.cit., p. 191.

se transcrie în forma :

$$V(t) = \int_0^t \sigma \left[\gamma(t - t_0)^\lambda\right] \beta\, k\, t_0^{\beta-1}\, dt_0. \qquad \text{(XXX, 3—3)}$$

Operînd dezvoltarea binomială și integrînd termen cu termen, se obține :

$$V(t) = \sigma\, \gamma^\lambda\, k\, t^{\beta+\lambda}\left[1 + \frac{\lambda\beta}{\beta+1} + \frac{\lambda(\lambda-1)}{2!}\,\frac{\beta}{\beta+2} + \ldots\right]. \qquad \text{(XXX, 3—4)}$$

Pentru reacții de descompunere avînd forma (XXX, 1—1),

$$\alpha = \frac{V(t)}{N\,v}\,\frac{M}{W_0}\,\frac{\nu_A}{\nu_B}, \qquad \text{(XXX, 3—5)}$$

unde M reprezintă masa moleculară a reactantului, iar W_0 greutatea inițială a probei supuse descompunerii, constînd din reactantul A solid.

Ținînd seama de formula (XXX, 3—5) și comasînd constantele din relația (XXX, 3—4) într-o constantă C, aceasta ia forma :

$$\alpha = C\, t^n. \qquad \text{(XXX, 3—6)}$$

Legea cinetică (XXX, 3—6) descrie desfășurarea în timp a numeroase reacții, dintre care menționăm descompunerile azidei de bariu ($n = 6—8$) și ale oxidului de argint ($n = 3—4$)[1]).

4. NUCLEAȚIE ÎNLĂNȚUITĂ; CREȘTERE LINIARĂ A GERMENILOR

Aplicarea ecuației (XXX, 3—6) pentru descrierea cinetică a descompunerii cristalelor fulminatului de mercur conduce la valori nereproductibile și anormal de mari pentru exponentul n ($11 < n < 23$). Pentru redarea adecvată a datelor experimentale a fost introdusă noțiunea de *nucleație înlănțuită*, fenomen prin care fiecare germene poate să genereze alți germeni. Viteza totală a nucleației, în cazul intervenției nucleației înlănțuite, are forma [2]) :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 + k_3 N, \qquad \text{(XXX, 4—1)}$$

în care primul termen se referă la generarea directă a germenilor, iar cel de-al doilea, la generarea înlănțuită. Constanta k_3 poartă numele de *factor*

[1]) P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op.cit., p. 191.
[2]) G. Pannetier, P. Souchay, op.cit., p. 338 — 339.

de ramificare. Presupunînd în continuare că germenii cresc potrivit legii liniare, adică :

$$v(t\,;t_0) = \sigma[\gamma\,(t-t_0)]^\lambda \qquad \text{(XXX, 4—2)}$$

și ținînd seama de (XXX, 4—1) și (XXX, 4—2), relația (XXX, 2—20) ia forma :

$$V(t) = \int_0^t \sigma\, k_1 \gamma^\lambda\, (t-t_0)^\lambda\, N_0\, e^{k_3 t_0}\, dt_0\,. \qquad \text{(XXX, 4—3)}$$

Operînd integrarea, neglijînd termenii în t^λ față de exponențiala $e^{k_3 t}$ și trecînd de la V la α, se obține în final :

$$\alpha = C'\, e^{k_3 t}, \qquad \text{(XXX, 4—4)}$$

ecuație cinetică integrală ce descrie în mod satisfăcător datele experimentale referitoare la descompunerea cristalelor fulminatului de mercur și oxalatului de argint proaspăt preparate[1]).

5. NUCLEAȚIE CU GERMENI RAMIFICAȚI CE INTERFERĂ PRIN CREȘTERE

Dacă germenii interferă prin creștere, evident, creșterea se întrerupe la suprafața de contact (fig. XXX—3)[2]). Un alt fenomen ce poate avea loc în cursul creșterii este înglobarea germenilor potențiali de către

Fig. XXX—3. — Evoluția interfeței de reacție în cazul interferenței germenilor în creștere ; *a*, *b*, *c* — stadii succesive ale evoluției.

germenii ce se dezvoltă. Ambele fenomene au drept consecință micșorarea vitezei de nucleație și pot fi redate constitutiv prin adăugarea în ecuația (XXX, 4—1) a unui termen de întrerupere, $-k_4 N$, adică :

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 + (k_3 - k_4) N\,. \qquad \text{(XXX, 5—1)}$$

Avînd în vedere că pentru fenomenele de nucleație rapidă, după scurgerea unui interval de timp foarte mic, toți germenii potențiali devin germeni propriu-ziși, astfel încît :

$$(k_3 - k_4) N \gg k_1 N_0\,,$$

---

1) P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op. cit. p. 195.
2) G. Pannetier, P. Souchay, op. cit., p. 360.

ecuația (XXX, 5—1) ia forma:

$$\frac{dN}{dt} = (k_3 - k_1)N, \qquad \text{(XXX, 5—2)}$$

Pentru găsirea funcției $\alpha(t)$, se admite că viteza de reacție la un moment dat este direct proporțională cu numărul N de germeni prezenți în sistem, deci:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k' N. \qquad \text{(XXX, 5—3)}$$

Prout și Tompkins [1]) au considerat curbele experimentale $\alpha(t)$ corespunzătoare descompunerii permanganatului de potasiu care au formă sigmoidă, valoarea gradului de conversie, α_i, corespunzătoare punctului de inflexiune fiind egală cu 1/2. Ținînd seama că pentru $\alpha = 0$, $k_1 = 0$, și că la punctul de inflexiune $\left(\frac{d^2\alpha}{dt^2}\right)_{t=t_i} = 0$, astfel încît, potrivit ecuațiilor (XXX, 5—2) și (XXX, 5—3), $k_3 = k_1$, între mărimile k_3, k_1 și α se poate stabili relația:

$$k_1 = k_3 \frac{\alpha}{\alpha_i}. \qquad \text{(XXX, 5—4)}$$

Introducînd acest rezultat în (XXX, 5—2), se obține:

$$\frac{dN}{dt} = k_3 \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_i}\right) N, \qquad \text{(XXX, 5—5)}$$

sau, ținînd seama de (XXX, 5—3), rezultă:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dN}{d\alpha} k' N = k_3 \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_i}\right) N, \qquad \text{(XXX, 5—6)}$$

de unde,

$$\frac{dN}{d\alpha} = \frac{k_3}{k'}\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_i}\right). \qquad \text{(XXX, 5—7)}$$

Integrarea acestei ecuații, avînd în vedere că, pentru $\alpha = 0$, $N = 0$, conduce la:

$$N = \frac{k_3}{k'}\left(\alpha - \frac{\alpha^2}{2\alpha_i}\right) \qquad \text{(XXX, 5—8)}$$

sau, ținînd seama de (XXX, 5—3), precum și de faptul că $\alpha_i = 1/2$, rezultă:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_3 \alpha (1 - \alpha). \qquad \text{(XXX, 5—9)}$$

[1]) E. G. Prout, F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 188 (1944).

Prin integrarea legii de viteză (XXX, 5—9), se obține ecuația cinetică integrală :

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = k_3 t + C, \qquad \text{(XXX, 5—10)}$$

cunoscută ca ecuația lui Prout și Tompkins, și care se aplică pentru descrierea cinetică a descompunerii permanganatului de potasiu[1]), oxalatului de plumb[2]), formiatului de nichel[2]) și deshidratării unor cristalohidrați [3]).

6. CREȘTERE RAPIDĂ A GERMENILOR URMATĂ DE ÎNGLOBAREA GERMENILOR ȘI ACOPERIREA RECIPROCĂ A GERMENILOR ÎN CREȘTERE [4])

Dacă germenii în creștere înglobează germenii potențiali, urmează că o parte din aceștia nu ajung să se dezvolte sub forma unor germeni propriu-ziși. Asemenea germeni au fost denumiți germeni sau nuclee „fantomă". Să presupunem că din cei N_0 germeni potențiali prezenți în sistem la momentul inițial, la momentul t rămîn $N'(t)$. Scăderea numărului de germeni potențiali se datorește, pe de o parte, creșterii lor, pe de altă parte, încorporării lor de către germenii în creștere, adică :

$$-\mathrm{d}N' = \mathrm{d}N + \mathrm{d}N'', \qquad \text{(XXX, 6—1)}$$

unde $N(t)$ reprezintă numărul germenilor potențiali ce se dezvoltă sub formă de germeni în creștere, iar $N''(t)$ numărul germenilor potențiali încorporați de cei $N(t)$ germeni. Vom admite în continuare că cele două componente ale scăderii numărului de germeni potențiali, $\mathrm{d}N'$, au respectiv formele :

$$\mathrm{d}N = k_1 N' \,\mathrm{d}t \qquad \text{(XXX, 6—2)}$$

și

$$\mathrm{d}N'' = \frac{N'}{1-\alpha}\mathrm{d}\alpha \,. \qquad \text{(XXX, 6—3)}$$

Ecuația (XXX, 6—2) reprezintă forma diferențială a legii exponențiale

$$N' = N_0 \, \mathrm{e}^{-k_1 t} \qquad \text{(XXX, 6—4)}$$

Cît privește ecuația (XXX, 6—3), aceasta se justifică fenomenologic. Într-adevăr, $\mathrm{d}N''$ este direct proporțional cu N' și $\mathrm{d}\alpha$, și cu atît mai mare

---

[1]) E. G. Prout, F. C. Tompkins, *Trans.Faraday Soc.* **42**, 482 (1946).
[2]) P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op.cit., p. 197.
[3]) I. G. Murgulescu, E.I. Segal, *Analele Univ. C. I. Parhon, București, Seria șt.naturii*, 22, 75 (1959).
I. G. Murgulescu, E. I. Segal, *Rev. Chimie* Acad R.P.R., **5**, 5 (1960).
[4]) P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op.cit., p. 207—210.

cu cît gradul de conversie este mai mare, sau mărimea complementară, $1-\alpha$, mai mică. Din ecuațiile (XXX, 6—1), (XXX, 6—2) și (XXX, 6—3), se obține ecuația diferențială:

$$\frac{dN'}{dt} + k_1 N' + \frac{N'}{1-\alpha}\frac{d\alpha}{dt} = 0 . \qquad \text{(XXX, 6—5)}$$

Integrarea acestei ecuații diferențiale, avînd în vedere că, la $t = 0$, $N = N_0$ și $\alpha = 0$, conduce la:

$$N' = N_0 e^{-k_1 t}, \qquad \text{(XXX, 6—6)}$$

de unde, ținînd seama de relația (XXX, 6—2), obținem:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 e^{-k_1 t}(1-\alpha), \qquad \text{(XXX, 6—7)}$$

ecuația de viteză a nucleației, a cărei formă integrală este:

$$N = k_1 N_0 \int_0^t e^{-k_1 t_0}[1-\alpha(t_0)]\,dt_0. \qquad \text{(XXX, 6—8)}$$

Dacă legea de creștere a germenilor are forma:

$$v(t, t_0) = \sigma[\gamma(t-t_0)]^3, \qquad \text{(XXX, 6—9)}$$

relația (XXX, 2—20) pentru legea de nucleație (XXX, 6—7) conduce la ecuația cinetică integrală:

$$\alpha = \frac{\sigma\gamma^3 k_1 N_0}{V_0}\int_0^t e^{-k_1 t_0}(t-t_0)^3[1-\alpha(t_0)]\,dt_0 , \qquad \text{(XXX, 6—10)}$$

unde

$$V_0 = Nv\frac{W_0}{M}\frac{\nu_B}{\nu_A} . \qquad \text{(XXX, 6—11)}$$

Avînd în vedere, pe de o parte, existența germenilor „fantomă", pe de altă parte, faptul că unii germeni nu se dezvoltă independent, ci se acoperă reciproc, gradul de conversie este mai mic decît cel prevăzut în relația (XXX, 6—10). Se poate defini un grad de conversie extins, α_{ex}, ce reprezintă fracțiunea totală din reactantul solid care s-ar descompune la momentul t dacă nu ar avea loc înglobarea germenilor potențiali și acoperirea germenilor în creștere. Acesta are forma:

$$\alpha_{ex} = \frac{1}{V_0}\int_0^t v(t,\ t_0)\left|\frac{dN}{dt}\right|_{t=t_0} dt , \qquad \text{(XXX, 6—12)}$$

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde

$$-\frac{dN'}{dt} \simeq k_1 N' \simeq k_1 N_0 e^{-k_1 t} \quad \text{(XXX, 6—13)}$$

În asemenea condiții, relația (XXX, 6—12) se retranscrie în forma:

$$\alpha_{ex} = \frac{\sigma \gamma^3 k_1 N_0}{V_0} \int_0^t e^{-k_1 t_0} (t - t_0)^3 \, dt_0. \quad \text{(XXX, 6—14)}$$

Între gradul real de conversie, α, și gradul extins de conversie, α_{ex}, există relația:

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_{ex}} = 1 - \alpha, \quad \text{(XXX, 6—15)}$$

potrivit căreia $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_{ex}}{dt}$ pentru $\alpha = 0$ și $\frac{d\alpha}{dt} = 0, \frac{d\alpha_{ex}}{dt}$ = cantitate finită pentru $\alpha = 1$. Din ecuațiile (XXX, 6—14) și (XXX, 6—15), se obține:

$$\alpha_{ex} = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1 - \alpha} = \frac{\sigma \gamma^3 k_1 N_0}{V_0} \int_0^t e^{-k_1 t_0} (t - t_0)^3 \, dt_0 \quad \text{(XXX, 6—16)}$$

sau, aplicînd formula:

$$I_n = \int_0^t e^{-k_1 t_0} (t - t_0)^n dt_0 = \left(\frac{t}{k_1}\right)^n - \frac{n}{k_1} I_{n-1} \quad \text{(XXX, 6—17)}$$

și operînd integrarea în (XXX, 6—16), rezultă:

$$-\ln(1 - \alpha) = \frac{6 \sigma N_0 \gamma^3}{V_0 k_1^3} \left[e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2!} + \frac{(k_1 t)^3}{3!} \right]. \quad \text{(XXX, 6—18)}$$

Ecuația (XXX, 6—18), pentru $\alpha < 1$, ia forma:

$$\alpha = \frac{6 \sigma N_0 \gamma^3}{V_0 k_1^3} \left[e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2!} + \frac{(k_1 t)^3}{3!} \right], \quad \text{(XXX, 6—19)}$$

rezultat echivalent cu cel obținut prin aplicarea ecuației (XXX, 6—10). Pentru perioada finală a curbelor $\alpha(t)$, adică pentru valori mari ale variabilei t, ecuația (XXX, 6—18) conduce la:

$$-\ln(1 - \alpha) = \frac{\sigma N_0 \gamma^3 t^3}{V_0} \quad \text{(XXX, 6—20)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{\sigma N_0 \gamma^2 t^3}{V_0}} \qquad \text{(XXX, 6—21)}$$

Ecuații cinetice de forma

$$\alpha = 1 - e^{-kt^3} \qquad \text{(XXX, 6—22)}$$

au fost stabilite de către Mampel[1]) și Erofeev [2]). Ecuația generală :

$$-\ln (1 - \alpha) = kt^n \qquad \text{(XXX, 6—23)}$$

sau

$$-\ln (1 - \alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}} t^n \qquad \text{(XXX, 6—24)}$$

este cunoscută ca ecuația Johanson — Mehl — Avrami — Erofeev — Kolmogorov [3]). Pentru sisteme cu grad înaintat de dispersie, la care se creează cîte un singur nucleu de fiecare granulă (modelul *B*, figura XXIX—1), se găsește că $n = 1$, adică, în asemenea condiții cinetice, descompunerea este descrisă de o lege caracteristică reacțiilor monomoleculare[4]).

În tabloul XXX—1 se redau valorile exponentului n din ecuația (XXX, 6—24) pentru două forme ale vitezei de nucleație I, diferite forme ale germenilor și două forme ale legii de creștere a germenilor[5]). Componentele energiei de activare, E, sînt : energia de activare a formării germenilor, E_1, energia de activare a creșterii germenilor, E_2, și energia de activare a difuziei, E_D, în cazul cînd creșterea germenilor este contro-

TABLOUL XXX—1

Valori ale parametrilor cinetici din ecuația (XXX, 6—24)

Legea cinetică a nucleației	Forma germenilor	Creștere controlată de procesul la interfață $r(t) = \gamma t$		Creștere controlată de difuzie $r(t) = (Dt)^{1/2}$	
		n	E	n	E
$I = k_1 t$	sferică	4	$3E_2 + E_1$	2,5	$3/2E_D + E_1$
	circulară	3	$2E_2 + E_1$	2	$E_D + E_1$
	aciculară	2	$E_2 + E_1$	1,5	$1/2E_D + E_1$
$I = N_0$	sferică	3	$3E_2$	1,5	$3/2E_D$
	circulară	2	$2E_2$	1	E_D
	aciculară	1	E_2	0,5	$1/2\,E_D$

[1]) K. L. Mampel, *Z.phys.Chem.*, **A 187**, 235 (1940).
[2]) R. V. Erofeev, *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.*, **52**, 511 (1946).
[3]) J. Šesták, V. Šatava, W. W. Wendlandt, *Thermochimica Acta*, **7**, 426 (1973).
[4]) P. W. M. Jacobs, F. C. Tompkins, op.cit., p. 210.
[5]) J. Šesták, V. Šatava, W. W. Wendlandt, *Thermochimica Acta*, **7**, 427 (1973).

lată de difuzie, așa cum se întîmplă la cristalizarea topiturilor, fenomen a cărui cinetică este de asemenea redată prin ecuația (XXX, 6—24).[1,2]). Așa, de exemplu, viteza de cristalizare a unei faze dintr-un sistem de doi componenți depinde de viteza cu care atomii ajung la interfața solid-lichid prin topitură. Concentrația componentei care cristalizează este constantă la interfață, valoarea sa fiind cea corespunzătoare echilibrului, și variază în topitură, astfel încît în sistem are loc o difuzie nestaționară, fenomen care controlează creșterea germenilor.

7. NUCLEAȚIE EXTREM DE RAPIDĂ URMATĂ DE CREȘTEREA SUPERFICIALĂ A GERMENILOR [3])

Cazul acesta de descompunere corespunde cu formarea rapidă a unei interfețe între reactant și produsul de reacție care se propagă cu viteză constantă de la suprafața externă a cristalului către interior. Să presupunem că granulele cristaline au formă sferică (modelul sferei care se contractă), de rază egală cu r_0. Raza sferei formate de reactant la momentul t, r, este dată de relația :

$$r = r_0 - k_2 t, \qquad \text{(XXX, 7—1)}$$

unde k_2 reprezintă viteza de avansare a interfeței. Momentul $\theta = \frac{r_0}{k_2}$ pentru care $r = 0$, marchează sfîrșitul reacției.

Fie m_0 și m_1 , cantitățile inițială și la momentul t din substanța supusă descompunerii. Gradul de conversie poate fi calculat cu ajutorul relației evidente :

$$\alpha = 1 - \frac{m}{m_0}, \qquad \text{(XXX, 7—2)}$$

de unde

$$1 - \alpha = \frac{m}{m_0}. \qquad \text{(XXX, 7—3)}$$

Cum $\frac{m}{m_0} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^3$, ținînd seama de (XXX, 7—1), din (XXX, 7—3) se obține :

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{t}{\theta}\right)^3, \qquad \text{(XXX, 7—4)}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{\theta}\left(1 - \frac{t}{\theta}\right)^2. \qquad \text{(XXX, 7—5)}$$

---

[1]) C. Zener, C. Wert, *J.Appl.Phys.*, **21**, 5 (1950).
[2]) F. S. Hahn, *J.Appl.Phys.*, **30**, 1518 (1959).
[3]) G. Pannetier, P. Souchay, op.cit., p. 345—346.

Relațiile (XXX, 7—4) și (XXX, 7—5) conduc în final la următoarea lege de viteză :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{\theta}(1-\alpha)^{2/3}, \qquad \text{(XXX, 7—6)}$$

care corespunde cu desfășurarea reacției potrivit unei cinetici de ordinul 2/3. Datele cinetice referitoare la descompunerea carbonatului de argint, ca și cele referitoare la descompunerea hidroxidului de magneziu, sînt redate satisfăcător de legea cinetică (XXX, 7—6)[1]).

★

Una din ipotezele simplificatoare puse la baza stabilirii ecuațiilor de viteză a descompunerii solidelor este cea potrivit căreia granulele reactantului sub formă de pulbere au aceeași dimensiune. Luarea în considerare a dimensiunilor variabile poate fi realizată cu ajutorul relației generale :

$$\alpha(t) = \int_0^{r_{max}} f(r)\ \alpha(r,\ t)\ dr,$$

care presupune cunoașterea formei funcției de distribuție a dimensiunilor, $f(r)$ [2]).

8. FENOMENUL DE ACTIVARE ÎN CINETICA DESCOMPUNERII SOLIDELOR

Ca și alte reacții chimice, descompunerile solidelor reprezintă, la scară elementară, acte de escaladare a unor bariere energetice. În asemenea condiții, conceptul de activare, ca și instrumentul teoretic pentru redarea acestuia, își mențin valabilitatea. Cele afirmate pot fi ilustrate prin diferitele variante ale teoriei stărilor de tranziție, aplicate pentru descrierea reacțiilor de descompunere termică ale solidelor[3]). Într-o tentativă de evaluare a factorului preexponențial, Cordes se bazează pe următoarea relație ce se poate stabili între funcția de partiție moleculară în solid, F_s, și funcția de partiție pentru aceleași molecule avînd aceeași energie (neglijînd deci energia de sublimare) în fază de gaz, F_g :

$$F_s = \gamma_t\ \gamma_r\ \gamma_i^n F_g, \qquad \text{(XXX, 8—1)}$$

unde :

$$\gamma_t = \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{V|f_t|^{1/2}}\ ;\ \gamma_r = \frac{\sigma_r}{8\pi^2}\frac{(2\pi kT)^{3/2}}{|\Phi_r|^{1/2}}\ ;\ \gamma_i = \frac{\sigma_i}{2\pi}\frac{(2\pi kT)^{1/2}}{\Phi_i^{1/2}}\ ,$$

---

[1]) P. M. W. Jacobs, F. C. Tompkins, op.cit., p. 202.
[2]) P. M. W. Jacobs, F. C. Tompkins, op.cit., p. 216.
[3]) S. S. Penner, *J. Phys.Chem.*, **52**, 949, 1262 (1948); **56**, 475 (1952).
R. D. Schultz, A. O. Dekkar, *J.Chem. Phys.*, **23**, 2133 (1955); *J. Phys.Chem.*, **60**, 1095 (1956).
R. D. Shanon, *Trans.Faraday.Soc.* **60**, 1902 (1964).
H. F. Cordes, *J.Phys.Chem.*, **72**, 2185 (1968).

$|f_i|$ fiind determinantul matricei constantelor de forță pentru mișcarea centrului de masă al moleculei în rețea, $|\Phi_r|$ fiind determinantul analog pentru rotația externă, iar γ_i^n reprezentînd contribuția rotației interne. Exponentul n se referă la numărul rotatorilor interni a căror mișcare este „înghețată" în stare solidă. Au fost analizate cinci cazuri de descompunere în volum și superficiale, după cum urmează[1]):

1) gradul de excitare rotațională al reactanților și complexului activat este același, atît reactanții cît și complexul activat având libertate rotațională totală;

2) la fel ca în cazul anterior, restricție totală de rotație;

3) complexul activat este mai liber în mișcare față de reactanții a căror mișcare este total reținută;

4) reactanții au libertate totală de rotație în raport cu complexul activat a cărui rotație este puternic împiedicată;

5) reactanții sînt în echilibru cu un strat adsorbit, în care speciile adsorbite reacționează prin intermediul complexului activat pentru a da naștere produșilor de reacție.

TABLOUL XXX—2

Valori ale factorilor preexponențiali pentru descompunerea solidelor după Cordes

	A, s^{-1}	
	Descompunere monomoleculară	Descompunere bimoleculară*
Descompunere în volumul solidului		
Cazul 1	10^{15}	—
Cazul 2	10^{15}	10^{16}
Cazul 3	10^{16}	10^{18}
Cazul 4	10^{12}	10^{10}
Descompunere superficială (granule de 10 mμ)		
Cazul 1	10^{11}	—
Cazul 2	10^{11}	10^{12}
Cazul 3	10^{12}	10^{14}
Cazul 4	10^{8}	10^{6}
Cazul 5	—	10^{6}

* Valorile factorilor preexponențiali se referă la constantele cinetice pseudomonomoleculare.

Valorile numerice ale factorilor preexponențiali calculate pentru toate aceste cazuri de descompunere, la $T = 400$ °K, sînt redate în tabloul XXX — 2.

Un număr relativ mare de valori experimentale ale factorilor preexponențiali pentru descompuneri ale solidelor descrise de o cinetică corespunzătoare ordinului unu de reacție[2]) se încadrează în domeniul relativ larg de valori redate în tabloul XXX — 2.

Pentru descompunerile solidelor limitate de procesul ce are loc la interfața reactant-produs, în cazurile cînd o asemenea interfață se realizează rapid, viteza de reacție, r, este redată de ecuația:

$$r = s\mathcal{N}\nu e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(XXX, 8—2)}$$

[1]) J. Šesták, Y. Šatava, W. W. Wendlandt, op.cit., p. 409.

[2]) I. G. Murgulescu, D. Fătu, E. Segal, *J. Thermal Analysis*, 1, 97 (1969).
E. I. Segal, „Festkörperchemie", Leipzig, 1973, p. 404.
I. G. Murgulescu, E. Segal, „Gheteroghenniie himiceskie reakții i reakționnaia sposobnosti", Minsk, 1975, p. 36.

unde $s = e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$, $\mathcal{N}$ reprezintă numărul de molecule ce se găsesc la interfață, ν frecvența lor de vibrație normală pe interfață, iar E energia de activare. Frecvența de vibrație, ν, responsabilă de inițierea descompunerii, are valori situate în jur de $5 \cdot 10^{12}$ s^{-1}. Ecuația (XXX, 8—2) este cunoscută ca ecuația Polanyi-Wigner[1]). Dacă aria interfeței este constantă, ecuația Polanyi-Wigner prevede o cinetică de ordinul zero pentru stadiile inițiale ale descompunerii, în acord cu datele experimentale, cum sînt cele referitoare la deshidratarea sulfatului de cupru pentahidrat[2]). Pentru descompunerea solidelor a căror cinetică este descrisă de ecuații corespunzătoare ordinului zero, menționăm o încercare de calcul al factorului preexponențial, A_0, în ipoteza că reacția este limitată de difuzia componentei volatile prin stratul de substanță descompusă[3]). S-a obținut astfel:

$$A_0 = \frac{1}{\beta} l^2 \nu \frac{9a}{\bar{r}^2}, \qquad \text{(XXX, 8—3)}$$

unde β reprezintă raportul între greutatea totală din componenta volatilă ce se elimină în reacție și greutatea de substanță supusă descompunerii, l distanța dintre două poziții vecine de echilibru (cuasiinterstițiale) ale componentei volatile în rețea, ν frecvența de vibrație a moleculelor componentei volatile în rețeaua cristalină, a cantitatea din componenta volatilă ce se poate elimina în reacție, $\bar{r}$ raza mijlocie a granulelor cristaline. Pentru reacția:

$$[Cu\ (NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O(s) \rightarrow [Cu\ (NH_3)_4]SO_4(s) + H_2O(g)$$

cu $\bar{r} = 0{,}0034$ cm și $\beta = 0{,}11$, aplicarea formulei (XXX, 8—3) conduce la valoarea $A_0^{calc.} = 2{,}25 \cdot 10^4$ g $\cdot$ s^{-1}. Valoarea experimentală este $A_0^{exp.} = 3{,}82 \cdot 10^4$g $\cdot$s^{-1}. Concordanța dintre cele două valori ale factorului preexponențial poate fi apreciată drept satisfăcătoare.

9. ROLUL DIFUZIEI COMPONENTEI VOLATILE PRIN STRATUL DE SUBSTANȚĂ DESCOMPUSĂ

Să reluăm modelul sferei care se contractă, prezentat în paragraful 7. Pe măsură ce interfața dintre reactant și produsul de reacție se deplasează către interior, grosimea stratului de substanță descompusă crește, realizîndu-se astfel condițiile ca reacția să fie limitată de difuzia componentei volatile prin stratul de substanță descompusă. În literatura de specialitate sînt cunoscute diferite variante de rezolvare a acestei probleme[4,5,6]). Astfel, pentru descompunerea carbonaților, difuzia bioxidului

---

[1]) M. Polanyi, E. Wigner, *Z.Phys.Chem.*, A 139, 439 (1928).
[2]) W. E. Garner, M. G. Tanner, *J.Chem.Soc.*, 47 (1930).
[3]) I. G. Murgulescu, E. I. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, 10, 307 (1965).
[4]) O. A. Esin, P. V. Gheld, op.cit., p. 554.
[5]) G. Gafner, *Trans.Faraday Soc.*, 55, 981 (1959).
[6]) J. J. Pysiak, „Festkörperchemie", op.cit. p. 106; Gheteroghennîle himiceskie reakții", Minsk, 1970, p. 71.

de carbon poate fi luată în considerare prin egalizarea vitezei de reacţie la interfaţă şi vitezei de difuzie a componentei volatile prin stratul de substanţă descompusă. Astfel, viteza reacţiei la interfaţă, v, este dată de relaţia[1]):

$$v = \frac{ks}{p_0}(p_0 - p) = k\frac{4\pi r^2}{p_0}(p_0 - p), \qquad \text{(XXX, 9—1)}$$

unde k reprezintă constanta cinetică, s aria interfeţei, p_0 presiunea de echilibru a componentei volatile, p presiunea componentei volatile la interfaţa de reacţie, iar r raza nucleului de substanţă rămasă nedescompusă.

Pe de altă parte, viteza de reacţie, v, trebuie să fie egală cu viteza de difuzie şi deci,

$$v = -4\pi r^2 D\frac{dp}{dr}. \qquad \text{(XXX, 9—2)}$$

Prin integrarea acestei ecuaţii în forma:

$$dp = -\frac{v}{4\pi D}\frac{dr}{r^2}, \qquad \text{(XXX, 9—3)}$$

se poate exprima presiunea necunoscută p în funcţie de presiunea componentei volatile la suprafaţa granulei cristaline, P. Se obţine astfel:

$$P - p = \frac{v}{4\pi D}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r}\right), \qquad \text{(XXX, 9—4)}$$

unde R este raza granulei cristaline iniţiale. Din (XXX,9—4) şi (XXX,9—1), rezultă:

$$v = \frac{4\pi r^2 RkD(p_0 - P)}{p_0 DR + rk(R - r)}. \qquad \text{(XXX, 9—5)}$$

Să exprimăm acum viteza de reacţie prin variaţia greutăţii reactantului solid în unitatea de timp, punînd

$$v = \frac{dm}{dt}.$$

Ţinînd seama că:

$$dm = \rho 4\pi r^2 dr, \qquad \text{(XXX, 9—6)}$$

unde ρ este densitatea reactantului solid, ecuaţia (XXX, 9—5) se poate retranscrie în forma:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{RkD(p_0 - P)}{p_0 DR\rho + \rho kr(R - r)}. \qquad \text{(XXX, 9—7)}$$

[1]) J. Zawadski, S. Bretsznajder, *Z.phys.Chem.*, **B 22**, 79 (1933); **B 40**, 158 (1938).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se observă cu ușurință că viteza de avansare a interfeței, dată de (XXX, 9-7), prezintă un minim pentru $r = \frac{R}{2}$. Relația (XXX,9—7) arată de asemenea că viteza de avansare a interfeței scade cu dimensiunea liniară, R, a granulelor cristaline. Viteza de reacție se micșorează de asemenea pe măsură ce presiunea P se apropie de valoarea de echilibru P_0. Potrivit relației (XXX,9—7), viteza de reacție crește cu creșterea temperaturii, ceea ce aduce după sine o mărire a valorilor constantei k, coeficientului de difuzie D și presiunii de echilibru p_0.

Pentru temperaturi scăzute și cantități mari din componenta volatilă conținută în reactantul solid, se poate considera că gradientul de concentrație al componentei volatile ce se instituie între interfața de reacție și suprafața externă a granulei cristaline, este constant. Aplicarea primei legi a lui Fick conduce în asemenea condiții la o cinetică de ordinul zero, în acord cu datele experimentale referitoare la cinetica deshidratării unor cristalohidrați și descompunerii unor amine complexe[1]).

[1]) I. G. Murgulescu, E. I. Segal, *Analele Univ. C. I. Parhon — București, Seria șt. naturii*, 22, 75 (1959); *Rev.Chim.* Acad. R.S.R. 8, 51 (1963).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXI

CINETICA OXIDĂRII METALELOR

1. GENERALITĂŢI

Procesele eterogene de oxidare a metalelor, a căror cinetică urmează a fi prezentată în acest capitol, se referă nu numai la interacţia chimică dintre metale şi oxigen, dar şi la interacţiile cu alţi agenţi oxidanţi în fază de gaz, ca halogenii sau vaporii de sulf, fenomene ce sînt descrise de regularităţi cinetice similare. Experienţa a arătat că la temperatura camerei, toate metalele cu excepţia aurului tind să se oxideze[1]). Tendinţa metalelor către oxidare nu este însă determinată numai de afinitatea lor faţă de gazul oxidant, ci şi de proprietăţile filmului de oxid iniţial format. Într-adevăr, dacă filmul este compact, fără crăpături (raportul dintre volumul molecular al fazei oxidice şi volumul atomic al metalului, φ, este supraunitar), viteza procesului de oxidare este sensibil micşorată. Astfel se explică, de exemplu, stabilizarea aluminiului, metal cu mare afinitate faţă de oxigen, de către pelicula protectoare de alumină. Alte metale, ca metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase, cu excepţia beriliului, nu realizează pelicule protectoare, ci pelicule poroase, cu crăpături ($\varphi<1$), tinzînd să se oxideze total cu viteze apreciabile.

Datele cinetice referitoare la oxidarea metalelor, în funcţie de sistemul studiat şi de condiţiile experimentale, sînt descrise de următoarele legi:

1) legea liniară,

$$\Delta m = k_l t; \qquad \text{(XXXI, 1—1)}$$

2) legea parabolică,

$$\Delta m^2 = k_p t; \qquad \text{(XXXI, 1—2)}$$

3) legea cubică,

$$\Delta m^3 = k_c t; \qquad \text{(XXXI, 1—3)}$$

4) legea logaritmică,

$$\Delta m = k_1 \ln(at + t_0); \qquad \text{(XXXI, 1—4)}$$

5) legea reciproc logaritmică,

$$\frac{1}{\Delta m} = C - k_{rl} \ln t, \qquad \text{(XXXI, 1—5)}$$

---

[1]) J. Oudar, „Physics and Chemistry of Surfaces", traducere din l. franceză, London, 1975, p. 83.

BCU IAŞI / CENTRALĂ / LIBRARY

în care Δm reprezintă variaţia de greutate a probei metalice supuse oxidării pe unitatea de suprafaţă. În locul variaţiei de greutate, Δm, se poate utiliza grosimea stratului de fază oxidică superficială, $\Delta\xi$, sau scăderea presiunii gazului într-un volum dat V, Δp. Între aceste mărimi există relaţiile liniare ce pot fi stabilite cu uşurinţă[1]):

$$\Delta p = \Delta m \frac{S R T}{M V}, \qquad \text{(XXXI, 1—6)}$$

$$\Delta \xi = \Delta m \frac{M_{MeX}}{M_X \rho}, \qquad \text{(XXXI, 1—7)}$$

în care S reprezintă aria suprafeţei probei metalice, M masa moleculară a gazului oxidant, M_{MeX} masa moleculară a produsului de reacţie, ρ densitatea acestuia, iar M_X masa gazului oxidant corespunzător unui mol din produsul de reacţie. Constantele cinetice k_i care figurează în relaţiile (XXXI, 1—1) — (XXXI, 1—5) depind de temperatură potrivit ecuaţiei lui Arrhenius. În ce priveşte influenţa presiunii gazului oxidant, constanta cinetică k_p depinde de aceasta potrivit legii generale:

$$k_p = \text{const.}\ p^m, \qquad \text{(XXXI, 1—8)}$$

în care exponentul m are valori subunitare. În unele cazuri, dreapta $k_p — p^m$ este uşor deplasată faţă de origine.

2. STADIILE INIŢIALE ALE OXIDĂRII[2])

Cercetarea stadiilor iniţiale ale oxidării monocristalelor de cupru, pentru valori variabile ale presiunii gazului oxidant, timpului de oxidare şi temperaturii, a condus la rezultate ce pot fi redate grafic prin diagrame izoterme ca aceea din figura XXXI—1[3]). Corelarea acestor rezultate cu investigaţiile microscopice a permis evidenţierea următoarelor stadii:

a) formarea unei pelicule de oxigen chemosorbit;

b) apariţia unor germeni de oxid epitaxiali (a căror orientare este corelată cu orientarea substratului metalic);

c) creşterea laterală a germenilor;

d) creşterea unui strat coerent de oxid.

Aceste stadii, din care primele trei pot fi considerate ca iniţiale, sînt redate schematic în figura XXXI—2.

---

[1]) O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, „Oxidation of Metals and Alloys", London, 1962, p. 38.

[2]) J. Oudar, op. cit., p. 89.

[3]) J. Bénard, F. Grönlund, J. Oudar, M. Duret, *Z. Elektrochem.*, 63, 799 (1959).

Pentru analiza cinetică a creșterii straturilor oxidate, vom considera separat straturile groase și straturile subțiri.

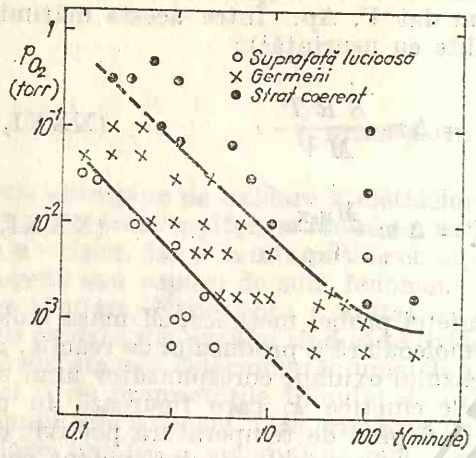


Fig. XXXI—1. — Diagramă semilogaritmică $p_{O_2} = f(t)$ pentru oxidarea monocristalelor de cupru.

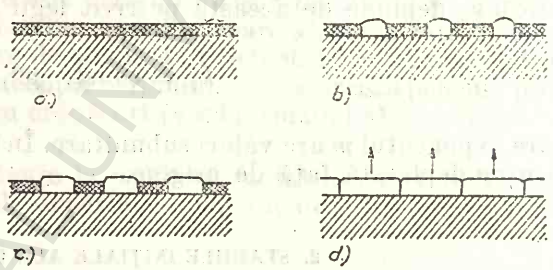


Fig. XXXI—2. — Stadiile inițiale ale oxidării unei suprafețe metalice.

3. STRATURI GROASE ALE PRODUSULUI DE OXIDARE

Dacă stratul de oxid nu este protector ($\varphi < 1$), gazul oxidant are acces permanent la suprafața metalului, fenomenul nefiind limitat de difuzia gazului. În asemenea condiții, viteza de oxidare este limitată de reacția de interfață, aria interfeței rămînînd constantă, astfel încît:

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = k'_l \qquad \text{(XXXI, 3—1)}$$

și

$$\Delta\xi = k'_l t. \qquad \text{(XXXI, 3—2)}$$

Se regăsește astfel legea liniară care descrie oxidarea metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, cu excepția beriliului[1]). Legea liniară descrie de asemenea oxidarea metalelor ai căror oxizi sînt volatili. În acest caz, prin

[1]) O. Kubaschewski, B. E. Hopkins., op.cit., p. 40.
T. B. Grimley, în „Chemistry of the Solid State", ed. W. E. Garner, London, 1955, p. 336.

sublimarea oxidului, suprafaţa metalului se menţine în contact permanent şi neîmpiedicat de difuzie cu gazul oxidant, procesul de oxidare fiind de asemenea limitat de reacţia de interfaţă. Dintre procesele ce pot fi încadrate în această ultimă categorie, menţionăm reacţiile de ardere ale wolframului şi molibdenului.

Dacă raportul de volume φ este supraunitar şi, în condiţiile de experienţă, nu se formează compuşi volatili, oxidarea metalului este limitată de difuzia prin filmul compact de oxid. În asemenea condiţii, viteza de creştere a grosimii filmului trebuie să fie invers proporţională cu grosimea sa, deci:

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = \frac{1}{2}\,\frac{k_p'}{\Delta\xi}, \qquad \text{(XXXI, 3—3)}$$

ecuaţie diferenţială care, prin integrare, conduce la:

$$\Delta\xi^2 = k_p' t. \qquad \text{(XXXI, 3—4)}$$

S-a regăsit astfel, formal, legea parabolică de oxidare a metalelor, pusă pentru prima oară în evidenţă de către Tammann[1]) şi verificată ulterior de către Pilling şi Bedworth[2]).

Dintre numeroasele date experimentale descrise de legea parabolică, menţionăm pe cele referitoare la cinetica oxidării cuprului cu oxigen[3]), nitrurării magneziului cu amoniac[4]), oxidării zincului cu bioxid de carbon şi oxigen[3,5]), bromurării argintului cu vapori de brom[6]) şi iodurării cuprului cu vapori de iod[7]).

Viteza procesului de oxidare poate fi asimilată cu un flux de material care are de învins o serie de rezistenţe, şi anume: rezistenţele la reacţiile de interfaţă, R_1 şi R_2 (R_1 la interfaţa oxid-oxigen, R_2 la interfaţa metal-oxid) şi rezistenţa la difuzie, R_d. Considerînd că forţa motoare este reprezentată prin diferenţa de concentraţie, ΔC, la cele două interfeţe, rezultă[8]):

$$\propto \frac{\Delta C}{R_1 + R_2 + R_d}. \qquad \text{(XXXI, 3—5)}$$

Cum $J \propto \frac{d\Delta\xi}{dt}$, $R_d = a\Delta\xi$, $R_1 + R_2 = b$ şi $\Delta C = k$, — a, b şi k fiind constante, din (XXXI, 3—5) se obţine ecuaţia diferenţială:

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = \frac{k}{a\,\Delta\xi + b}. \qquad \text{(XXXI, 3—6)}$$

---

[1]) G. Tammann, *Z.anorg.Chem.*, **111**, 78 (1920).

[2]) N. B. Pilling, R. E. Bedworth, *J.Inst.Metals*, 29, 529 (1923), citat în K. Hauffe, „Reakţii v tverdih telax i na ih poverhnosti", II, traducere din l. germană, Moskva, 1963.

[3]) C. Wagner, K. Grünewald, *Z.phys.Chem.*, (B) **40**, 455 (1938).

[4]) I. G. Murgulescu, D. Cismaru, *Rev.Roumaine Chim.*, 5, 289 (1960).

[5]) C. Gensch, K. Hauffe, *Z.phys.Chem.*, **196**, 427 (1950).
I. G. Murgulescu, D. Cismaru, *J.Chim.phys.*, 58, 181 (1961).

[6]) C. Wagner, *Z.phys.Chem.*, (B), 32, 447 (1936).

[7]) K. Nagel, C. Wagner, *Z.phys.Chem.*, (B), 25, 71 (1934).

[8]) O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, op.cit., p. 44.

Prin integrare și comasarea constantelor, se ajunge la[1]):

$$\Delta\xi^2 + k_i'' \Delta\xi = k_{i_p} t. \qquad \text{(XXXI, 3—7)}$$

S-a obținut astfel o lege cinetică combinată, potrivit căreia reacția de suprafață va fi determinantă de viteză în primele momente, cînd $k_i''\Delta\xi > \Delta\xi^2$, urmînd ca la grosimi mai mari ale filmului, pentru $k_i''\Delta\xi < \Delta\xi^2$, viteza de oxidare să capete un caracter parabolic, tipic regimului difuzional. Potrivit datelor lui Valensi[2]), cinetica oxidării cobaltului normal este descrisă de legea parabolică. Dacă metalul este însă supus unei purificări prealabile, cinetica oxidării este descrisă de legea (XXXI, 3—7). Explicația diferenței de comportare constă în faptul că metalul nepurificat, fiind acoperit cu o peliculă protectoare de oxid, oxidarea se desfășoară integral în regim difuzional. În cazul cobaltului purificat, verificarea legii (XXXI, 3—7) constituie o indicație asupra contribuției reacției de interfață la viteza reacției de oxidare.

Legea cinetică (XXXI, 3—7) a fost verificată și în alte cazuri. Menționăm în acest sens experiențele lui Wagner și Grünewald, ca și cele ale lui Murgulescu și Cismaru, privind oxidarea cuprului[3]).

4. TEORIA OXIDĂRII PARABOLICE

Prezentăm în continuare o teorie a oxidării metalelor cu formarea unor straturi groase de oxizi ($\Delta\xi > 10^{-4}$cm), după Wagner[4]). Teoria se referă la oxidarea parabolică și se bazează pe următoarele premise:

a) viteza de oxidare este limitată de difuzia ionilor reactanți și a electronilor în rețeaua oxidului;

b) la interfețele metal-oxid și oxid-oxigen, se instituie echilibrul termodinamic;

c) diferitele corpuscule difuzante (ioni, electroni), migrează independent unele de altele.

Viteza de deplasare a unei corpuscule, v_i, are o componentă difuzională condiționată de diferența de potențial chimic sau de concentrație de-a lungul stratului de oxid, v_i^p, și o componentă de migrare în cîmp, egală cu $-B_i z_i e \dfrac{d\varphi}{d\xi}$, adică:

$$v_i = v_i^p - B_i z_i e \frac{d\varphi}{d\xi}, \qquad \text{(XXXI, 4—1)}$$

unde $i = 1, 2$ sau 3 pentru cationi, anioni și electroni, respectiv; B_i reprezintă așa-numita „mobilitate în forță", adică viteza de migrare a unei

[1]) K. Fishbeck, *Z. Elektrochem.*, **39**, 316 (1933).

[2]) G. Valensi, *Métaux et corrosion*, **25**, 283 (1950), citat în O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, op.cit., p. 44.

[3]) C. Wagner, K. Grünewald, *Z.phys.Chem.*, (B), **40**, 455 (1938).
I. G. Murgulescu, D. Cismaru., *Rev.Roumaine Chim.*, **4**, 271 (1959).

[4]) C. Wagner, *Z.phys.Chem.*, (B), **21**, 25 (1932).
K. Hauffe, op.cit., p. 15.

corpuscule sub acțiunea unei forțe egale cu unitatea, z_i valența corpusculei i, e sarcina electrică elementară, iar $\frac{d\varphi}{d\xi}$ gradientul de potențial electric ce se instituie în stratul de oxid în urma delocalizării sarcinilor de semn opus, datorită diferențelor de mobilitate. În condițiile de echilibru termodinamic sînt valabile egalitățile:

$$\frac{1}{N}\frac{d\mu_i}{d\xi} = -z_i e \frac{d\varphi}{d\xi}, \qquad \text{(XXXI, 4—2)}$$

unde μ_i este potențialul chimic al corpusculei i, iar N numărul lui Avogadro, și:

$$v_i = 0 \qquad \text{(XXXI, 4—3)}$$

sau

$$v_i^D = B_i z_i e \frac{d\varphi}{d\xi}. \qquad \text{(XXXI, 4—4)}$$

Din (XXXI, 4—2) și (XXXI, 4—4), se obține:

$$v_i^D = -\frac{B}{N}\frac{d\mu_i}{d\xi}. \qquad \text{(XXXI, 4—5)}$$

Ținînd seama de acest rezultat, ecuația (XXXI, 4—1) devine:

$$v_i = -B_i\left(\frac{1}{N}\frac{d\mu_i}{d\xi} + z_i e \frac{d\varphi}{d\xi}\right). \qquad \text{(XXXI, 4—6)}$$

Numărul de echivalenți din corpuscula i ce se transportă prin secțiunea S în unitatea de timp, $\frac{d\eta_i}{dt}$, se calculează cu ajutorul relației evidente:

$$\frac{d\eta_i}{dt} = c_i S v_i \qquad \text{(XXXI, 4—7)}$$

sau, ținînd seama de (XXXI, 4—6),

$$\frac{d\eta_i}{dt} = -S B_i c_i\left(\frac{1}{N}\frac{d\mu_i}{d\xi} + z_i e \frac{d\varphi}{d\xi}\right), \qquad \text{(XXXI, 4—8)}$$

unde c_i reprezintă concentrația corpusculelor i, exprimată în echivalenți pe cm³.

BU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă procesul de migrare a corpusculelor încărcate prin stratul de oxid este pur electrolitic, $\frac{d\mu_i}{d\xi} = 0$, și relația (XXXI, 4 — 8) ia forma particulară :

$$\left(\frac{d\eta_i}{dt}\right)_{\text{electroliză}} = S\, B_i\, c_i\, |z_i|\, e \frac{d\varphi}{d\xi} \cdot \qquad \text{(XXXI, 4—9)}$$

Intensitatea curentului de corpuscule încărcate ce se transportă prin stratul de oxid este dată de relația :

$$I = 300\, S\sigma \left|\frac{d\varphi}{d\xi}\right|, \qquad \text{(XXXI, 4—10)}$$

în care σ reprezintă conductivitatea oxidului, $\left|\frac{d\varphi}{d\xi}\right|$ se exprimă în V/cm, iar 300 este factorul corespunzător de transformare. Evident,

$$\left(\frac{d\eta_i}{dt}\right)_{\text{electroliză}} = \tau_i \frac{I}{96\,500}, \qquad \text{(XXXI, 4—11)}$$

unde τ_i reprezintă numărul de transport al corpusculei i iar 96 500, cantitatea de electricitate exprimată în coulombi, corespunzătoare transportului unui echivalent-gram.

Introducînd în (XXXI, 4—11) intensitatea I dată de (XXXI, 4—10), se obține :

$$\left(\frac{d\eta_i}{dt}\right)_{\text{electroliză}} = \frac{300}{96\,500} S\, \tau_i \sigma \left|\frac{d\varphi}{d\xi}\right| \cdot \qquad \text{(XXXI, 4—12)}$$

Din comparația relațiilor (XXXI, 4—9) și (XXXI, 4—12), se obține :

$$B_i\, c_i = \frac{300}{96\,500} \frac{\tau_i \sigma}{|z_i|\, e} \cdot \qquad \text{(XXXI, 4—13)}$$

Ținînd seama de acest rezultat, relația (XXXI, 4—8) ia forma :

$$\frac{d\eta_i}{dt} = \frac{300}{96\,500} S \frac{\tau_i\, \sigma}{|z_i|\, e N} \left(-\frac{d\mu_i}{d\xi} - z_i N e \frac{d\varphi}{d\xi}\right) \cdot \qquad \text{(XXXI, 4—14)}$$

Din condiția de electroneutralitate :

$$\frac{d\eta_1}{dt} = \frac{d\eta_2}{dt} + \frac{d\eta_3}{dt}, \qquad \text{(XXXI, 4—15)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

precum și din relațiile (XXXI, 4—2) și (XXXI, 4—14), se obține:

$$-\frac{\tau_1}{|z_1|}\frac{d\mu_1}{d\xi}+\frac{\tau_2}{|z_2|}\frac{d\mu_2}{d\xi}+\frac{\tau_3}{|z_3|}\frac{d\mu_3}{d\xi}=Ne\left[\frac{z_1}{|z_1|}\tau_1-\frac{z_2}{|z_2|}\tau_2-\frac{z_3}{|z_3|}\tau_3\right]\frac{d\varphi}{d\xi}. \quad \text{(XXXI, 4—16)}$$

Cum:

$$\frac{z_1}{|z_1|}=1,\quad \frac{z_2}{|z_2|}=-1,\quad \frac{z_3}{|z_3|}=-1,$$

relația (XXXI, 4—16) ia forma:

$$-\frac{\tau_1}{|z_1|}\frac{d\mu_1}{d\xi}+\frac{\tau_2}{|z_2|}\frac{d\mu_2}{d\xi}+\frac{\tau_3}{|z_3|}\frac{d\mu_3}{d\xi}=Ne\frac{d\varphi}{d\xi}, \quad \text{(XXXI, 4—17)}$$

de unde

$$\frac{d\varphi}{d\xi}=\frac{1}{Ne}\left(-\frac{\tau_1}{|z_1|}\frac{d\mu_1}{d\xi}+\frac{\tau_2}{|z_2|}\frac{d\mu_2}{d\xi}+\frac{\tau_3}{|z_3|}\frac{d\mu_3}{d\xi}\right). \quad \text{(XXXI, 4—18)}$$

Aplicarea condiției generale de echilibru pentru reacțiile:

$$X^{z_2^-} \rightleftarrows X + |z_2|\,e$$

$$Me^{z_1^+} + |z_1|\,e \rightleftarrows Me$$

conduce la următoarele expresii pentru potențialele chimice μ_2 și μ_3:

$$\mu_2=\mu_X+|z_2|\mu_3, \quad \text{(XXXI, 4—19)}$$

$$\mu_3=\frac{1}{|z_1|}(\mu_{Me}-\mu_1) \quad \text{(XXXI, 4—20)}$$

Pe baza unei ecuații de tip Gibbs-Duhem, între variațiile elementare de potențial chimic, $d\mu_{Me}$ și $d\mu_X$, se poate stabili relația:

$$|z_1|\,d\mu_X+|z_2|d\mu_{Me}=0, \quad \text{(XXXI, 4—21)}$$

de unde:

$$d\mu_{Me}=-\frac{|z_1|}{|z_2|}d\mu_X \quad \text{(XXXI, 4—22)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (XXXI, 4—19) și (XXXI, 4—20), prin derivare în raport cu ξ, rezultă:

$$\frac{d\mu_2}{d\xi} = \frac{d\mu_x}{d\xi} + |z_2| \frac{d\mu_3}{d\xi}, \qquad \text{(XXXI, 4—23)}$$

$$\frac{d\mu_3}{d\xi} = \frac{1}{|z_1|} \frac{d\mu_{Me}}{d\xi} - \frac{1}{|z_1|} \frac{d\mu_1}{d\xi}. \qquad \text{(XXXI, 4—24)}$$

Ținînd seama de relațiile (XXXI, 4—23) și (XXXI, 4—24), din (XXXI, 4—18) se obține:

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{1}{Ne}\left\{-\frac{\tau_1}{|z_1|}\frac{d\mu_1}{d\xi} + \frac{\tau_2}{|z_2|}\left[\frac{d\mu_x}{d\xi} + |z_2|\left(\frac{1}{|z_1|}\frac{d\mu_{Me}}{d\xi} - \frac{1}{|z_1|}\frac{d\mu_1}{d\xi}\right)\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{\tau_3}{|z_3|}\left(\frac{1}{|z_1|}\frac{d\mu_{Me}}{d\xi} - \frac{1}{|z_1|}\frac{d\mu_1}{d\xi}\right)\right\}. \qquad \text{(XXXI, 4—25)}$$

Operînd desfacerea parantezelor mici și ținînd seama de (XXXI, 4—22), relația (XXXI, 4—25) se retranscrie în forma:

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{1}{Ne}\left(-\frac{\tau_1}{|z_1|}\frac{d\mu_1}{d\xi} - \frac{\tau_2}{|z_1|}\frac{d\mu_1}{d\xi} - \right.$$

$$\left. - \frac{\tau_3}{|z_3|}\frac{1}{|z_1|}\frac{d\mu_1}{d\xi} - \frac{\tau_3}{|z_3|}\frac{1}{|z_2|}\frac{d\mu_x}{d\xi}\right). \qquad \text{(XXXI, 4—26)}$$

Avînd în vedere că $|z_3| = 1$ și $\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 = 1$, din (XXXI, 4—26) se obține:

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{1}{Ne}\left(-\frac{1}{|z_1|}\frac{d\mu_1}{d\xi} - \frac{\tau_3}{|z_2|}\frac{d\mu_x}{d\xi}\right). \qquad \text{(XXXI, 4—27)}$$

Relația (XXXI, 4—14), pentru $i = 1$, ținînd seama de (XXXI, 4—27), ia forma particulară

$$\frac{d\eta_1}{dt} = \frac{300}{96\,500}\frac{\tau_1\tau_3}{|z_2|}\frac{\sigma S}{eN}\frac{d\mu_x}{d\xi}. \qquad \text{(XXXI, 4—28)}$$

În mod analog, pentru $i = 2$, rezultă:

$$\frac{d\eta_2}{dt} = \frac{300}{96\,500}\frac{\tau_2\tau_3}{|z_2|}\frac{\sigma S}{eN}\frac{d\mu_x}{d\xi}. \qquad \text{(XXXI, 4—29)}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Prin însumarea relațiilor (XXXI, 4—28) și (XXXI, 4—29), se obține viteza totală de oxidare $\frac{d\eta}{dt}$ exprimată în număr de echivalenți pe unitatea de timp:

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{300}{96\,500} \frac{(\tau_1 + \tau_2)\tau_3}{eN} \frac{\sigma S}{|z_2|} \frac{d\mu_X}{d\xi}. \quad \text{(XXXI, 4—30)}$$

Prin înmulțire cu $d\xi$ și integrare, din (XXXI, 4—30) rezultă:

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{S}{\Delta\xi} \frac{300}{96\,500} \frac{1}{Ne} \frac{1}{|z_2|} \int_{\mu'_X}^{\mu''_X} (\tau_1 + \tau_2)\tau_3 \sigma \, d\mu_X, \quad \text{(XXXI, 4—31)}$$

unde μ'_X și μ''_X reprezintă potențialul chimic al nemetalului la interfețele oxid-metal și oxigen-oxid, respectiv. S-a regăsit astfel legea parabolică de oxidare în forma:

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{k}{\Delta\xi}, \quad \text{(XXXI, 4—32)}$$

în care așa-numita constantă cinetică rațională, k, dată de relația:

$$k = \frac{S}{\Delta\xi} \frac{300}{96\,500} \frac{1}{Ne} \frac{1}{|z_2|} \int_{\mu'_X}^{\mu''_X} (\tau_1 + \tau_2)\tau_3 \sigma \, d\mu_X, \quad \text{(XXXI, 4—33)}$$

poate fi exprimată cu ușurință în funcție de constantele k_p sau k'_p[1]). Relația (XXXI, 4—31) este riguros valabilă pentru oxidarea unor probe metalice sub formă de lame cu suprafața S constantă. În cazul oxidării unor filamente metalice, suprafața nu mai este constantă și trebuie introdusă sub semnul integrală. În tabloul XXXI—1 se compară valorile constantelor cinetice obținute experimental, cu cele calculate din relația (XXXI, 4—33)[1]), pentru cîteva sisteme metal-nemetal-produs de oxidare.

TABLOUL XXXI—1

Valori experimentale și calculate ale constantei cinetice raționale k

Metal	Nemetal	Presiunea vaporilor nemetalului atm	Produs de reacție	Temperatura °C	k echiv · cm^{-1} · s^{-1}	
					experimental	calculat
Cu	I_2(g)	0,06	CuI	195	$3{,}4 \cdot 10^{-10}$	$3{,}8 \cdot 10^{-10}$
Ag	Br_2(g)	0,23	AgBr	200	$3{,}8 \cdot 10^{-11}$	$2{,}7 \cdot 10^{-11}$
Cu	O_2(g)	$8{,}3 \cdot 10^{-2}$	Cu_2O	1 000	$6{,}2 \cdot 10^{-9}$	$6{,}6 \cdot 10^{-9}$
Cu	O_2(g)	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	Cu_2O	1 000	$4{,}5 \cdot 10^{-9}$	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$
Cu	O_2(g)	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$	Cu_2O	1 000	$3{,}1 \cdot 10^{-9}$	$3{,}4 \cdot 10^{-9}$
Cu	O_2(g)	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	Cu_2O	1 000	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$	$2{,}1 \cdot 10^{-9}$

[1]) K. Hauffe, op.cit., p. 19, 25, 26.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Concordanța dintre cele două serii de valori poate fi apreciată ca foarte bună.

Teoria lui Wagner permite să se redea și chiar, să se prevadă, influența presiunii nemetalului asupra vitezei de oxidare, dacă se cunoaște structura oxidului rezultat. Astfel, în cazul oxidării cuprului, oxidul ce se formează, Cu_2O, este un compus nestoechiometric prin exces de oxigen și, ca atare, cu semiconductibilitate de tip p. Înglobarea oxigenului în Cu_2O are loc potrivit reacției:

$$O_2(g) \rightleftarrows 2\,Cu_2O + 4\square^{+}_{Cu} + 4\oplus \qquad \text{(XXXI, 4—34)}$$

unde simbolurile $\square^{+}_{Cu}$ și $\oplus$ desemnează noduri cationice vacante și, respectiv, găuri pozitive. Apariția vacanțelor cationice în rețea condiționează migrarea ionilor de cupru, prin intermediul acestora, de la interfața metal-oxid către interfața oxid-oxigen. Cu alte cuvinte, în Cu_2O, purtători de sarcină sînt cationii și găurile pozitive, contribuția majoră la transportul curentului avînd-o găurile pozitive, adică $\tau_2 = 0$, $\tau_3 \simeq 1$, $\tau_1 < 1$. Aplicarea legii acțiunii maselor pentru echilibrul (XXXI, 4—34) conduce la relația:

$$\frac{n^4_{\square^{+}_{Cu}} \cdot n^4_{\oplus}}{p_{O_2}} = K \qquad \text{(XXXI, 4—35)}$$

sau, întrucît

$$n_{\square^{+}_{Cu}} = n_{\oplus} = n,$$

$$n^8 = K\,p_{O_2}, \qquad \text{(XXXI, 4—36)}$$

n fiind concentrația purtătorilor de sarcină. Cum $\sigma \propto n$, ținînd seama de (XXXI, 4—36), rezultă:

$$\sigma = \sigma_1\,p_{O_2}^{1/8}, \qquad \text{(XXXI, 4—37)}$$

σ_1 fiind conductivitatea corespunzătoare valorii egale cu unitatea a presiunii oxigenului. Cum:

$$d\mu_X = \frac{1}{2}\,d\mu_{O_2} = \frac{1}{2}\,RT\,d\ln p_{O_2}, \qquad \text{(XXXI, 4—38)}$$

ținînd seama de (XXXI, 4—37), precum și de contribuția găurilor și a cationilor la transportul curentului prin stratul de oxid, din (XXXI, 4—33) se obține în final:

$$k = k_0\,[(p'_{O_2})^{1/8} - (p''_{O_2})^{1/8}]. \qquad \text{(XXXI, 4—39)}$$

Din punct de vedere experimental, dependența valorilor constantei k de presiunea oxigenului este apropiată de cea prezisă de relația

(XXXI, 4—39), exponentul presiunii oxigenului fiind $\frac{1}{7}$ (fig. XXX I—3)[1]).

Diferența observată a fost atribuită devierilor de la legea acțiunii maselor, aplicată în forma sa ideală (XXXI, 4—35).

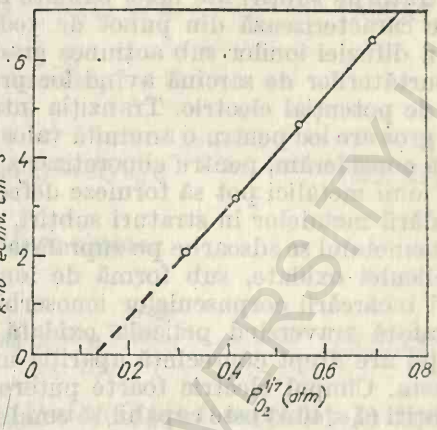


Fig. XXXI—3. — Valori ale constantei cinetice raționale pentru oxidarea cuprului la 1000°C în funcție de $p_{O_2}^{1/7}$.

În cazul oxidării nichelului cu formarea unui oxid prin exces de oxigen și semiconductibilitate de tip p, se obține printr-un raționament analog:

$$k = k_0[(p'_{O_2})^{1/6} - (p''_{O_2})^{1/6}], \qquad \text{(XXXI, 4—40)}$$

în acord cu datele experimentale[1]).

Pentru cazul cînd produsul oxidării este un semiconductor de tip n, prin exces de cationi, așa cum se observă la oxidarea zincului, cadmiului sau vanadiului, o analiză similară conduce la concluzia că viteza oxidării parabolice nu depinde de presiunea oxigenului[2]).

În fine, pentru bromurarea argintului, reacție ce conduce la o fază oxidată stoechiometrică, se poate arăta că dependența constantei cinetice de presiunea bromului gazos, are forma:

$$k = k_0[(p'_{Br_2})^{1/2} - (p''_{Br_2})^{1/2}], \qquad \text{(XXXI, 4—41)}$$

confirmată de asemenea experimental[2]).

În încheierea considerațiilor referitoare la oxidarea parabolică cu formarea straturilor groase de oxizi, menționăm faptul că, după elaborarea teoriei lui Wagner, au fost concepute și alte modele de către Jost[3]) și

---

[1]) C. WAGNER, K. GRÜNEWALD, op. cit.

[2]) K. HAUFFE, „Gas-solid Reactions — Oxidation", în „Treatise on Solid State Chemistry", vol. 4, New York, London, 1976, p. 389.

[3]) W. JOST, „Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen", Dresden, Leipzig, 1937, p. 149.

Hoar și Price[1]). Acestea conduc la diferite variante ale formulei (XXXI, 4—33).

5. CINETICA FORMĂRII STRATURILOR SUBȚIRI ȘI ULTRASUBȚIRI ALE FAZEI OXIDATE

Straturile subțiri ale fazei oxidate ce se formează la temperaturi joase se caracterizează din punct de vedere cinetic printr-o contribuție redusă a difuziei ionilor sub acțiunea gradienților de concentrație, deplasarea purtătorilor de sarcină avînd loc preponderent sub acțiunea gradienților de potențial electric. Tranziția între comportarea de strat subțire și strat gros are loc pentru o anumită valoare, λ, a grosimii de strat.

Să considerăm, pentru concretizare, o fază oxidată de forma Me^+X^- în care ionii metalici pot să formeze defecte de tip Frenkel. Potrivit teoriei oxidării metalelor în straturi subțiri, elaborată de către Mott și Cabrera[2]), nemetalul se adsoarbe pe suprafața metalului și, ulterior, pe suprafața peliculei oxidate, sub formă de ioni X^- (ionosorbție). Electronii necesari încărcării corpusculelor ionosorbite provin de la metal și ajung la suprafață traversînd pelicula oxidată prin efect tunel[3]). Încărcarea suprafeței are drept consecință apariția unui cîmp electric perpendicular pe aceasta. Cîmpul electric foarte puternic ce se instituie în peliculele ultrasubțiri ($\xi<40$Å) este capabil să smulgă ionii metalici și să-i deplaseze prin peliculă, fenomenul de creștere al acesteia fiind limitat de viteza de smulgere la interfața metal-oxid. În cazul peliculelor subțiri ($\xi>40$ Å), viteza de creștere a stratului oxidat este determinată de viteza de migrare a corpusculelor încărcate în cîmp, fiind proporțională cu intensitatea acestuia.

Pentru calculul grosimii limită a straturilor subțiri, λ, să considerăm concentrațiile atomilor interstițiali, $n^i(0)$, și electronilor $n^e(0)$ la interfața metal-oxid ($\xi = 0$). Acestea sînt date de relațiile:

$$n^i(0) = n_0^i \, e^{-\frac{E_i}{kT}}, \qquad \text{(XXXI, 5—1)}$$

$$n^e(0) = n_0^e \, e^{-\frac{\chi}{kT}} \qquad \text{(XXXI, 5—2)}$$

unde E_i reprezintă energia necesară deplasării unui ion dintr-un nod reticular al metalului într-o poziție interstițială a compusului oxidic, χ energia de transfer a electronului de masă efectivă m^* din metal în zona de conducție a compusului oxidat, n_0^i numărul de poziții interstițiale pe unitatea de volum, iar n_0^e este dat de relația:

$$n_0^e = 2\left(\frac{2\pi m^* k T}{h^2}\right)^{3/2}, \qquad \text{(XXXI, 5—3)}$$

---

[1]) T. P. Hoar, L. E. Price, *Trans.Faraday Soc.*, **34**, 867 (1938).

[2]) N. F. Mott, *Trans.Faraday Soc.*, **36**, 442 (1940); **43**, 429 (1947); *J. Chem.Phys*, **44**, 172 (1947).
N. Cabrera, N. F. Mott, *Rep.Prog.Phys.*, **12**, 163 (1948—1949).

[3]) P. Barret, „Kinetika gheteroghennih proțessov", traducere din l. franceză, Moskva, 1976, p. 223.

în care toate mărimile au semnificații cunoscute. Întrucît $n^i(0) \neq n^e(0)$, în imediata vecinătate a interfeței metal-oxid există o regiune cu sarcină spațială. La distanțe mari de această interfață, pentru $\xi > \lambda$, potrivit condiției de electroneutralitate,

$$n^i(\xi) = n^e(\xi) = n. \qquad \text{(XXXI, 5—4)}$$

Avînd în vedere legea acțiunii maselor,

$$n^i(\xi)\, n^e(\xi) = n_0^i\, n_0^e\, e^{-\frac{E_i + \chi}{kT}} \qquad \text{(XXXI, 5—5)}$$

și, ținînd seama de (XXXI, 5—4), se obține:

$$n = (n_0^i\, n_0^e)^{1/2}\, e^{-\frac{E_i + \chi}{2kT}}. \qquad \text{(XXXI, 5—6)}$$

Pe de altă parte, concentrațiile $n^i(\xi)$ și $n^e(\xi)$ pot fi exprimate în funcție de potențialul electrostatic $\varphi(\xi)$ cu ajutorul formulelor de tip Boltzmann:

$$n^i(\xi) = n\, e^{-\frac{e\varphi(\xi)}{kT}}, \qquad \text{(XXXI, 5—7)}$$

$$n^e(\xi) = n\, e^{\frac{e\varphi(\xi)}{kT}}. \qquad \text{(XXXI, 5—8)}$$

Ecuația lui Poisson:

$$\frac{d^2\varphi(\xi)}{d\xi^2} = \frac{4\pi e}{D}\,[n^i(\xi) - n^e(\xi)] \qquad \text{(XXXI, 5—9)}$$

cu concentrațiile $n^i(\xi)$ și $n^e(\xi)$ date de relațiile (XXXI, 5—7) și (XXXI, 5—8), ia forma:

$$\frac{d^2\varphi(\xi)}{d\xi^2} = \frac{8\pi ne}{D} \operatorname{sh}\left[\frac{e\varphi(\xi)}{kT}\right], \qquad \text{(XXXI, 5—10)}$$

unde D reprezintă constanta dielectrică a oxidului. Pentru pelicule suficient de groase, cînd potențialul $\varphi(\xi)$ ia valori mici ($\varphi \to 0$, pentru $\xi \to \infty$), ecuația (XXXI, 5—10) ia forma simplă:

$$\frac{d^2\varphi(\xi)}{d\xi^2} = \frac{8\pi ne^2\varphi(\xi)}{DkT}, \qquad \text{(XXXI, 5—10')}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care factorul $\frac{8\pi ne^2}{DkT}$ reprezintă inversul pătratului unei grosimi de tip Debye[1]) ce se identifică cu grosimea critică, λ, adică:

$$\lambda = \left(\frac{DkT}{8\pi\, n\, e^2}\right)^{1/2}. \qquad \text{(XXXI, 5—11)}$$

Evaluarea grosimii limită de strat, λ, pentru condiții curente de lucru, a condus la valori cuprinse în intervalul 10^3—10^4 Å. Integrarea ecuației (XXXI, 5—10′) conduce la următoarea dependență funcțională $\varphi(\xi)$:

$$\varphi(\xi) = A\, e^{-\frac{\xi}{\lambda}}. \qquad \text{(XXXI, 5—12)}$$

Calcule similare pot fi desfășurate și pentru ionii cu valență superioară unității. Modelul prezentat poate fi de asemenea aplicat pentru straturi oxidate ce prezintă semiconductibilitate de tip *p*.

Deplasarea ionilor metalici de la interfața metal — peliculă către interfața peliculă—nemetal are loc în cîmpul electric $\mathscr{E}$, generat de potențialul φ[2]):

$$\mathscr{E} = \frac{\varphi}{\xi}. \qquad \text{(XXXI, 5—13)}$$

La interfața peliculă — nemetal, în urma combinării dintre ionii metalici și ionii X^- chemosorbiți, iau naștere noi cantități din produsul de reacție, creșterea grosimii de strat avînd loc pe seama acestui proces.

În absența cîmpului electric, frecvența de salt a unui ion între două poziții interstițiale vecine, separate printr-o barieră energetică de înălțime U, este dată de expresia $\nu\, e^{-\frac{U}{kT}}$, ν fiind frecvența sa de vibrație în jurul unei poziții interstițiale de echilibru. În prezența cîmpului electric de intensitate $\mathscr{E}$, frecvențele de deplasare în sensul cîmpului și în sens contrar cîmpului sînt date, respectiv, de:

$$\nu\, e^{-\frac{U-\frac{1}{2}ea\mathscr{E}}{kT}}$$

$$\nu\, e^{-\frac{U+\frac{1}{2}ea\mathscr{E}}{kT}},$$

---

[1]) Vol. II, 1, p. 957.

[2]) În domeniul de grosimi ale stratului oxidat apropiate de λ, potențialul φ este cuasiconstant.

unde a reprezintă distanța dintre două poziții interstițiale. Viteza rezultantă de deplasare în sensul cîmpului, v, se exprimă cu ajutorul relației evidente:

$$v = \nu a e^{-\frac{U}{kT}} \left(e^{\frac{1}{2}\frac{ea\mathscr{E}}{kT}} - e^{\frac{1}{2}-\frac{ea\mathscr{E}}{kT}} \right). \qquad \text{(XXXI, 5—14)}$$

Pentru analiza legilor cinetice ale oxidării metalelor cu formare de oxizi, pentru care $\xi < \lambda$, vom considera separat cazurile straturilor subțiri și straturilor ultrasubțiri.

Cinetica oxidării metalelor cu formare de straturi oxidate subțiri. Domeniul de grosimi ale stratului oxidat se caracterizează prin condiția

$$e a \mathscr{E} \ll kT \qquad \text{(XXXI, 5—15)}$$

sau, avînd în vedere relația (XXXI, 5—13),

$$\xi \gg \frac{e a \varphi}{kT}. \qquad \text{(XXXI, 5—16)}$$

Ținînd seama de (XXXI, 5—15), prin dezvoltarea în serie a exponențialelor din (XXXI, 5—14) și reținerea primilor doi termeni, se obține:

$$v = \frac{\nu a^2 e \mathscr{E}}{kT} e^{-\frac{U}{kT}}. \qquad \text{(XXXI, 5—17)}$$

Introducînd notația:

$$\xi_1 = \frac{e a \varphi}{kT}, \qquad \text{(XXXI, 5—18)}$$

urmează că relația (XXXI, 5—15) este valabilă pentru:

$$\xi_1 < \xi < \lambda, \qquad \text{(XXXI, 5—19)}$$

inegalitate care definește domeniul de grosimi ale straturilor subțiri. Legile cinetice ale oxidării diferă după caracterul n sau p al semiconductibilității particulei oxidate.

Într-adevăr, dacă pelicula oxidată constă dintr-un semiconductor de tip n, cationii putînd fi deplasați în interstiții, numărul de cationi care, în unitatea de timp, traversează unitatea de suprafață, $\mathscr{N}_i$, și viteza de creștere a stratului, $\frac{d\xi}{dt}$, se calculează cu ajutorul relațiilor:

$$\mathscr{N}_i = \frac{n_i u_i \varphi}{\xi}, \qquad \text{(XXXI, 5—20)}$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{n_i u_i v \varphi}{\xi}, \qquad \text{(XXXI, 5—21)}$$

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

în care n_i reprezintă numărul de cationi interstițiali pe unitatea de volum a fazei oxidate, u_i mobilitatea lor (în cîmp) și v volumul ce revine unui ion. Integrarea ecuației diferențiale (XXXI, 5—21) conduce la legea cinetică integrală:

$$\xi^2 = k_\xi t, \qquad \text{(XXXI, 5—22)}$$

unde

$$k_\xi = 2\, n_i\, u_i\, v\varphi. \qquad \text{(XXXI, 5—23)}$$

Constanta oxidării parabolice obținută pentru straturi oxidate subțiri, k_ξ, are o semnificație diferită de cea corespunzătoare constantei k'_p, caracteristică pentru oxidarea parabolică cu $\xi > \lambda$.

În peliculele oxidate ce conțin vacanțe cationice și posedă semiconductibilitate de tip p, numărul vacanțelor cationice pe unitatea de volum, $n_{\square+}$, poate fi exprimat cu ajutorul relației:

$$n_{\square+} = \frac{n_-}{a}\, e^{-\frac{W_{\square+}}{kT}}, \qquad \text{(XXXI, 5—24)}$$

unde n_- reprezintă numărul de ioni negativi ai nemetalului, chemosorbiți pe unitatea de suprafață, $W_{\square+}$ energia de deplasare a unei vacanțe cationice de la interfața externă în volum, egală, evident, cu energia necesară deplasării unui cation dintr-un nod într-o vacanță cationică de la interfața externă, iar a distanța dintre două poziții de echilibru ale particulei difuzante (ion sau vacanță cationică). Între concentrația superficială a ionilor nemetalici chemosorbiți și cîmpul electric, $\mathscr{E}$, există o legătură dată de relația lui Coulomb [1]):

$$n_- = \frac{D\mathscr{E}}{4\pi e} = \frac{D\varphi}{4\pi e}\,\frac{1}{\xi}. \qquad \text{(XXXI, 5—25)}$$

Avînd în vedere relațiile (XXXI, 5—24) și (XXXI, 5—25), urmează că $n_{\square+} \infty \frac{1}{\xi}$. Ținînd seama de acest rezultat și reluînd raționamentul anterior, se obține:

$$\frac{d\xi}{dt} \infty \frac{1}{\xi^2}$$

și

$$\xi^3 = k'_c\, t. \qquad \text{(XXXI, 5—26)}$$

S-a regăsit astfel legea cubică a oxidării metalelor, caracteristică pentru formarea peliculelor subțiri ce prezintă semiconductibilitate de tip p.

---

[1]) P. Barret, op.cit., p. 228.

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cinetica oxidării metalelor cu formare de straturi oxidate ultrasubțiri. Acest domeniu de grosimi ale peliculelor oxidate se caracterizează prin inegalitatea:

$$\xi < \xi_1 . \qquad \text{(XXXI, 5—27)}$$

În asemenea condiții:

$$\frac{e a \mathcal{E}}{2} \gg kT, \qquad \text{(XXXI, 5—28)}$$

astfel încît relația (XXXI, 5—14) ia forma particulară:

$$v = \nu a e^{-\frac{U}{kT}} e^{\frac{1}{2}\frac{ea\mathcal{E}}{kT}}. \qquad \text{(XXXI, 5—29)}$$

Ținînd seama că formarea ionilor interstițiali din atomii metalici necesită pentru fiecare ion energia E_i, și notînd cu n_+ numărul ionilor metalici pe unitatea de suprafață la interfața peliculă-metal, viteza de creștere a peliculei ia forma

$$\frac{d\xi}{dt} = n_+ v \nu e^{-\frac{E_i+U}{kT}} e^{\frac{1}{2}\frac{ea\mathcal{E}}{kT}}, \qquad \text{(XXXI, 5—30)}$$

care, cu notația:

$$v_0 = n_+ v \nu e^{-\frac{E_i+U}{kT}}, \qquad \text{(XXXI, 5—31)}$$

devine:

$$\frac{d\xi}{dt} = v_0 e^{\frac{1}{2}\frac{ea\mathcal{E}}{kT}} \qquad \text{(XXXI, 5—32)}$$

sau, ținînd seama de relația (XXXI, 5—13),

$$\frac{d\xi}{dt} = v_0 e^{\frac{ea\varphi}{kT\xi}}. \qquad \text{(XXXI, 5—33)}$$

Cum

$$\frac{e a \varphi}{2kT} \simeq \xi_1, \qquad \text{(XXXI, 5—34)}$$

din (XXXI, 5—33) rezultă:

$$\frac{d\xi}{dt} = v_0 e^{\frac{\xi_1}{\xi}}, \qquad \text{(XXXI, 5—35)}$$

care, prin integrare, conduce la relația:

$$\xi = \xi_1 \ln(t + t_1) - \text{const.}, \qquad \text{(XXXI, 5—36)}$$

variantă a legii logaritmice (XXXI, 1—4).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Interacția oxigenului cu nichelul metalic de înaltă puritate de la temperatura azotului lichid pînă la +200°C este descrisă de legea (XXXI, 5—36)[1,2]).

Punînd integrala ecuației (XXXI, 5—35) sub forma:

$$t = \frac{1}{v_0}\int_0^{\xi} e^{-\frac{\xi_1}{\xi}} d\xi, \qquad \text{(XXXI, 5—37)}$$

integrînd de două ori prin părți, ținînd seama de condiția (XXXI, 5—37) și, ca atare, neglijînd termenii $\left(\frac{\xi}{\xi_1}\right)^n$ pentru $n>2$, se obține:

$$t = \frac{1}{v}\frac{\xi^2}{\xi_1} e^{-\frac{\xi_1}{\xi}} \qquad \text{(XXXI, 5—38)}$$

sau, aplicînd logaritmii,

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_1} \ln\left(\frac{\xi^2}{\xi_1}\frac{1}{vt}\right). \qquad \text{(XXXI, 5—39)}$$

Avînd în vedere că $\ln \frac{\xi^2}{\xi_1}\frac{1}{v}$ practic nu variază pentru variații ale grosimii de cîteva zeci de Angstromi, relația (XXXI, 5—39) ia forma:

$$\frac{1}{\xi} = C' - k'_{rl} \ln t. \qquad \text{(XXXI, 5—40)}$$

S-a regăsit în acest mod și legea reciproc logaritmică. Dintre reacțiile de oxidare pe care aceasta le descrie din punct de vedere cinetic, menționăm oxidarea anodică a aluminiului[3]).

În afară de teoria lui Mott și Cabrera asupra oxidării metalelor cu formare de pelicule subțiri, pentru interpretarea legilor cinetice logaritmică și reciproc logaritmică au fost emise alte puncte de vedere[4]). Dintre acestea, menționăm un model elaborat de Evans care a regăsit legea logaritmică pornind de la ideea că transportul speciilor reactante are loc cu precădere de-a lungul limitelor intergranulare, porilor și dislocațiilor.

---

[1]) W. Scheuble, *Z.Physik*, **135**, 125 (1953).

[2]) K. Hauffe, B. Ilschner, *Z.Elektrochem.*, **58**, 382 (1954).

[3]) A. Günterschultze, H. Betz, *Z.Physik*, **92**, 367 (1934).

[4]) U. R. Evans, *Trans.Electrochem.Soc.*, **91**, 547 (1947).

J. S. Anderson, K. J. Gallagher, Proc. 4th Int. Symp. on Reactivity of Solids, Amsterdam, 1961, p. 222.

P. Kofstad, *J.Inst.Metals*, **91**, 209 (1962/63).

A. T. Fromhold, Jr., E. L. Cook, *Phys.Rev.Letters*, **17**, 1212 (1966).

E. J. W. Verwey, *Physica*, **2**, 1059 (1935).

6. CINETICA OXIDĂRII ALIAJELOR

Regularităţile referitoare la cinetica oxidării metalelor pure îşi menţin practic valabilitatea şi în cazul aliajelor. Astfel, atît oxidarea nichelului cît şi oxidarea unor aliaje Ni-Cr cu un conţinut de pînă la 10% în greutate crom, la 1 000 °C, presiunea oxigenului fiind egală cu o atmosferă, sînt descrise de legea parabolică (XXXI, 1—2)[1]. Cu toate acestea, prezentarea unor probleme ridicate de cinetica oxidării aliajelor se justifică din punct de vedere practic, urmărindu-se în ultimă instanţă familiarizarea celor interesaţi cu unele principii generale pentru mărirea rezistenţei la oxidare a metalului majoritar.

Studiul oxidării unui aliaj necesită considerarea următorilor factori care conferă fenomenului un caracter mai complex în raport cu oxidarea constituenţilor în stare pură[2]):

— afinităţile diferite pentru oxigen ale constituenţilor aliajului; pe baza datelor termodinamice existente acumulate pînă acum, se poate stabili cu uşurinţă constituentul cel mai uşor oxidabil;

— difuzivităţile diferite ale constituenţilor aliajului; dacă valoarea diferenţei dintre difuzivităţi este importantă, atunci regiunea din faza oxidică situată în apropierea interfeţei externe se îmbogăţeşte în constituentul cu difuzivitate mare, iar regiunea din vecinătatea interfeţei interne (dintre aliaj şi faza oxidică) se îmbogăţeşte în constituentul cu difuzivitate mai mică;

— posibilitatea formării unor soluţii solide în fază oxidică;

— posibilitatea oxigenului de a difuza în aliaj, conducînd astfel la fenomenul de *oxidare internă* a constituentului mai puţin nobil.

Dintre numeroasele clasificări ale aliajelor din punctul de vedere al oxidării lor, sugerate de marea diversitate a datelor experimentale, redăm în continuare pe cea datorată lui Moreau şi Bénard, prezentă deja în lucrările moderne de sinteză privind chimia suprafeţelor[3]), şi care se referă la aliajele binare de forma Me M cu un conţinut redus din constituentul M. Potrivit acestei clasificări, distingem aliaje cu un singur constituent oxidabil şi aliaje cu ambii constituenţi oxidabili. Fiecare din aceste clase mari de oxidare se referă la cîteva cazuri de oxidare, după cum vom arăta în continuare.

A. *Aliaje cu un singur constituent oxidabil*

A.1. *Constituentul oxidabil este M.* Pentru ca numai constituentul M să se oxideze, presiunea oxigenului, p_{O_2}, trebuie să ia doar valori compatibile cu inegalităţile:

$$p_{O_2}^{MO} < p_{O_2} < p_{O_2}^{MeO}, \qquad \text{(XXXI, 6—1)}$$

unde $p_{O_2}^{MeO}$ şi $p_{O_2}^{MO}$ reprezintă tensiunile de disociere ale oxizilor MeO şi MO. Distingem două cazuri compatibile cu condiţia (XXXI, 6—1), după caracterul oxidării constituentului M.

---

[1]) H. Pfeiffer, K. Hauffe, *Z.Metallkd.*, 43, 364 (1952).
C. Wagner, K. E. Zimens, *Acta Chem. Scand.*, 1, 574 (1947).

[2]) J. Oudar, op.cit., p.116.

[3]) J. Oudar, op.cit., p.117.

A.1.1. *Oxidarea internă.* În cazul cînd constituentul majoritar, Me, este un metal nobil și constituentul minoritar, M, are o mare afinitate pentru oxigen, acesta din urmă difuzează în rețeaua aliajului, formînd oxidul MO „in situ". Acesta se prezintă sub forma unor „insule" în rețeaua aliajului îmbogățit în constituentul Me (fig. XXXI—4). Oxidarea internă este evident limitată de difuzia oxigenului prin aliaj. Fenomenul de oxidare internă a fost pus în evidență la aliajele de argint și cupru cu metale mai puțin nobile (Si, Mn, Al, Fe, Zn, Be, Zr, Mg)[1]).

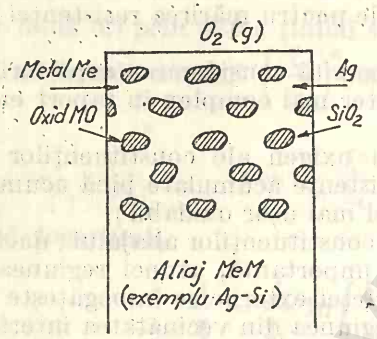


Fig. XXXI—4.— Schema oxidării interne a constituentului M din aliajul Me M.

A.1.2. *Oxidarea externă.* Oxidarea externă a constituentului M are loc în urma difuziei sale către suprafață (fig. XXXI—5). Acest caz de oxidare este reprezentat de interacția aliajului Fe—Cr cu un amestec de hidrogen și vapori de apă care are funcție de reducător în raport cu fierul și de oxidant în raport cu cromul. Fenomenul este limitat de difuzia constituentului M (în particular, a cromului) în aliaj și în faza oxidică. Pelicula externă de oxid rezultată prin oxidarea constituentului minoritar protejează împotriva oxidării constituentului majoritar.

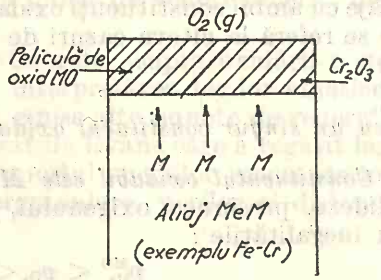


Fig. XXXI—5. — Schema oxidării externe a constituentului M din aliajul Me M.

A.2. *Constituentul oxidabil este Me.* Condiția ca să se oxideze doar constituentul majoritar este

$$p_{O_2}^{MeO} < p_{O_2} < p_{O_2}^{MO}, \qquad \text{(XXXI, 6—2)}$$

fiind îndeplinită în următoarele două cazuri:

[1]) F. N. Rhines, *J. Corrosion*, **4**, 15 (1947).

A.2.1. *Oxidare cu dispersarea constituentului M în faza oxidică MeO.* În urma oxidării constituentului majoritar, Me, constituentul minoritar M rămîne dispersat în reţeaua oxidului MeO. Exemplificăm această situaţie cu oxidarea aliajelor de Cu-Au (fig. XXXI—6).

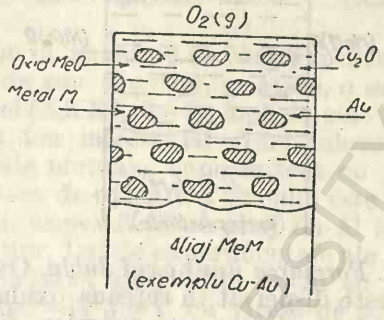


Fig. XXXI—6. — Schema oxidării unui aliaj Me M cu formarea unor „insule" din metalul M în faza oxidică.

A.2.2. *Oxidare cu îmbogăţirea aliajului în constituentul M.* Dacă stratul de oxid este coerent, constituentul neoxidabil minoritar M rămîne în aliaj, îmbogăţindu-l (fig. XXXI—7). Pentru exemplificare, menţionăm oxidarea aliajului Ni-Pt.

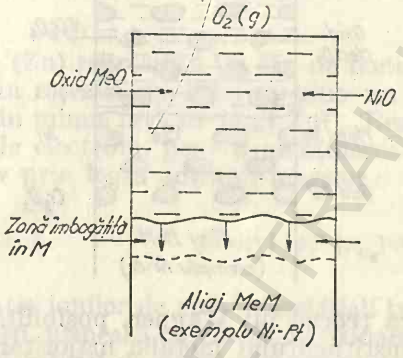


Fig. XXXI—7. — Schema oxidării unui aliaj MeM cu formarea unei zone îmbogăţite în constituentul M.

B. Aliaje cu ambii constituenţi oxidabili.

Condiţia de oxidare a ambilor constituenţi presupune valabilitatea simultană a inegalităţilor :

$$p_{O_2} > p_{O_2}^{MeO}. \qquad \text{(XXXI,6—3)}$$

$$p_{O_2} > p_{O_2}^{MO}.$$

După solubilitatea mutuală a celor doi oxizi, distingem următoarele cazuri :

B.1. *Oxizii MeO şi MO nu sînt solubili unul în celălalt.*

B.2. *Oxizii MeO şi MO prezintă solubilitate reciprocă.* Acest caz se realizează în două situaţii :

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

B.2.1. *Formarea unei soluții solide* $(Me,M)O$ (fig. XXXI—8). Un exemplu îl constituie aliajul de Ni-Co în care cobaltul ocupă substituțional pozițiile nodale ale nichelului.

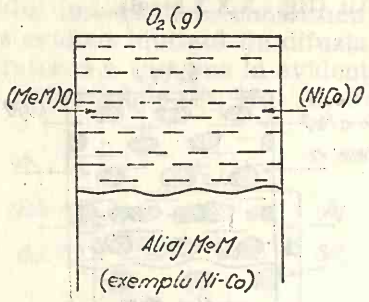


Fig. XXXI—8. — Schema formării unei faze oxidice constînd dintr-o soluție solidă (Me, M) O, prin oxidarea aliajului MeM.

B.2.2. *Formarea unui oxid dublu.* Oxidul dublu ce ia naștere în cantitate mică este dispersat în rețeaua oxidului simplu al constituentului majoritar. Fenomenul este mai complex, fiind însoțit și de oxidare internă. Drept exemplu, citățm oxidarea aliajului Ni-Cr (fig. XXXI—9).

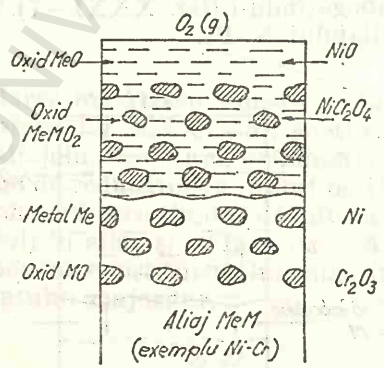


Fig. XXXI—9. — Schema formării unui oxid mixt prin oxidarea unui aliaj MeM.

Să analizăm acum, pe baza teoriei lui Wagner, posibilitatea de a modifica viteza de oxidare a constituentului metalic majoritar Me prin utilizarea de aliaje, luînd în considerare structura de solid real (cu defecte de rețea) a fazei oxidice, constînd din soluția solidă a oxidului minoritar MO în oxidul majoritar MeO.

I. *Oxidul constituentului majoritar este un compus nestoechiometric prin lipsă de oxigen, cationi interstițiali și semiconductibilitate de tip n.* Un exemplu tipic din această categorie de oxizi este oxidul de zinc. Cu ajutorul simbolurilor lui Schottky [1]), procesul de nestoechiometrizare, formare a cationilor interstițiali și generare a electronilor de conducție poate fi redat cu ajutorul ecuației cuasichimice [2]):

$$ZnO(s) \rightleftarrows Zn_{\circ}^{\cdot\cdot} + 2\ominus + \frac{1}{2}\,O_2(g), \qquad \text{(XXXI, 6—4)}$$

[1]) Vol. II, 1, p. 558.

[2]) K. Hauffe, „Rcacții v tverdih telah i na ih poverhnosti", vol. I, traducere din l. germană, Moskva, 1962, p. 129—134.

unde $Zn_O^{\cdot\cdot}$ reprezintă un cation interstiţial de zinc bivalent, iar $\ominus$ este simbolul adoptat pentru electron.

Dacă în oxidul de zinc nestoechiometric, în condiţiile concrete de oxidare, se introduc ioni de aluminiu, potrivit reacţiei:

$$Al_2O_3 + Zn_O^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Al_{\bullet}^{\cdot}(Zn) + 3\,ZnO \qquad \text{(XXXI, 6—5)}$$

unde $Al_{\bullet}^{\cdot}(Zn)$ desemnează un ion de aluminiu ce ocupă substituţional un nod cationic în reţeaua oxidului de zinc şi avînd, ca atare, o sarcină pozitivă suplimentară. În urma reacţiei (XXXI, 6—5), ionii de zinc interstiţiali îşi micşorează concentraţia, un ion interstiţial fiind înlocuit prin doi ioni de aluminiu în poziţiile nodale normale, concomitent cu formarea a trei molecule de ZnO. Întrucît viteza de oxidare a zincului este limitată de difuzia ionilor de zinc interstiţiali, urmează că un aliaj Zn-Al se oxidează cu o viteză mai mică decît zincul pur. Datele experimentale ale lui Gensch şi Hauffe [1]) confirmă această concluzie, aliajele de Zn-Al cu pînă la un procent atomic aluminiu oxidîndu-se la 390°C cu viteze de pînă la două ordine de mărime mai mici decît zincul pur [1]).

Introducerea ionilor de litiu sau sodiu în reţeaua oxidului de zinc, potrivit ecuaţiei cuasichimice:

$$M_2O + 2\ominus + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftarrows M_{\bullet}'(Zn) + 2\,ZnO \qquad \text{(XXXI, 6—6)}$$

unde $M_{\bullet}'(Zn)$ reprezintă un ion de metal monovalent care ocupă substituţional în reţeaua oxidului de zinc un nod cationic şi posedă o sarcină pozitivă în minus faţă de ionii Zn^{2+}. Reacţia (XXXI, 6—6) avînd loc cu consum de electroni, pentru menţinerea echilibrului (XXXI, 6—4) redat cantitativ prin legea acţiunii maselor:

$$[Zn_O^{\cdot\cdot}]\,[\ominus]^2\,[p_{O_2}]^{1/2} = \text{const.}, \qquad \text{(XXXI, 6—7)}$$

concentraţia ionilor de zinc interstiţiali trebuie să crească. Pe baza acestor consideraţii, urmează că viteza de oxidare a aliajelor Zn-Li sau Zn-Na este superioară vitezei de oxidare a zincului pur. Datele experimentale ale lui Gensch şi Hauffe [1]) confirmă şi această concluzie.

II. *Oxidul constituentului majoritar este un compus nestoechiometric prin lipsă de metal, vacanţe cationice şi semiconductibilitate de tip p.* Introducerea în reţeaua oxidului majoritar a unor ioni cu valenţă diferită faţă de cea a ionilor normali, are efecte inverse celor semnalate în cazul I. Teoria imperfecţiunilor de reţea conduce la concluzia că, în asemenea condiţii, viteza de oxidare este mărită sau micşorată, după cum ionii introduşi substituţional au valenţe superioare sau inferioare ionilor reţelei de bază [2]). Experienţa confirmă şi această prevedere a teoriei. Pentru ilustrare, citărm rezultatele obţinute de Wagner şi Zimens [3]), potrivit cărora

[1]) C. Gensch, K. Hauffe, *Z.phys.Chem.*, **196**, 427 (1951).
[2]) O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, op.cit., p. 128.
[3]) C. Wagner, K. E. Zimens, *Acta. chem. Scand.*, **1**, 547 (1947).

viteza de oxidare a aliajelor Ni-Cr cu un conținut redus de crom (pînă la 6%) este superioară vitezei de oxidare a nichelului pur. Aliajele ce conțin mai mult de 6% crom se oxidează mai greu din cauza formării unei noi faze oxidice, în care mobilitățile ionice au valori mai mici.

III. *Faza oxidică prezintă însușiri de conductor ionic.* Una dintre substanțele ce prezintă în stare pură conductibilitate ionică este bromura de argint [1]). Formarea acesteia prin bromurarea argintului, potrivit reacțiilor :

$$\frac{1}{2}\,Br_2(g) \rightleftarrows Ag\,Br + Ag\square' + \oplus \qquad (XXXI,\ 6-8)$$

și

$$\frac{1}{2}\,Br_2(g) + Ag_\ominus{}^{\cdot} \rightleftarrows Ag\,Br + \oplus \qquad (XXXI,\ 6-9)$$

este însoțită de consumul ionilor de argint interstițiali și de generarea găurilor pozitive $\oplus$. Avînd în vedere că, la temperatura de lucru, bromura de argint conține un număr important de cationi interstițiali și vacanțe cationice (dezordine de tip Frenkel) [1]), concentrația găurilor apărute în reacțiile (XXXI, 6—8) și (XXXI, 6—9) trebuie să satisfacă inegalitatea :

$$[\oplus] < [Ag\square'] \simeq [Ag_\ominus{}^{\cdot}]. \qquad (XXXI,\ 6-10)$$

Cum, în bromura de argint, $\tau_1 + \tau_2 = 1$, urmează că, potrivit relației (XXXI, 4—31), viteza de bromurare a argintului este limitată de migrarea găurilor. Reducerea concentrației găurilor în faza de halogenură are, așadar, drept consecință micșorarea vitezei de bromurare a argintului. Aceasta se poate realiza prin utilizarea unor aliaje Ag-Cd, Ag-Zn sau Ag-Pb care, prin halogenare, conduc la soluții solide eterotipe [1]), cu valori ale concentrației vacanțelor cationice superioare față de valoarea corespunzătoare halogenurii de argint pure. În asemenea condiții, potrivit legii acțiunii maselor aplicată echilibrului (XXXI, 6—8),

$$\frac{[Ag\square'][\oplus]}{p_{Br_2}^{1/2}} = K, \qquad (XXXI,\ 6-11)$$

concentrația găurilor trebuie să se reducă. Din punct de vedere cinetic, unei concentrații mai mici a găurilor pozitive îi corespunde o viteză mai mică de bromurare. Experiența confirmă și această prevedere a teoriei, bromurarea aliajelor Ag-Cd, Ag-Zn și Ag-Pb, desfășurîndu-se cu viteze inferioare față de viteza bromurării argintului pur [2,3]).

Pe baza celor arătate, se impune concluzia de mare utilitate aplicativă că, în cazurile cuprinse la punctul B.2.1 din clasificarea proceselor de oxidare înainte arătate, utilizarea unor aliaje judicios alese permite să se reducă în mod considerabil viteza de oxidare a constituentului majoritar.

---

[1]) Vol. II, 1, p, 555.
[2]) E. Koch, C. Wagner, *Z.phys.Chem.*, **B 38**, 295 (1938).
[3]) K. Hauffe, C. Gensch, ibidem, **195**, 116 (1950).

7. RELAŢII EPITAXIALE DINTRE OXIDUL CRISTALIN ŞI SUBSTRATUL METALIC

Epitaxia este un termen din chimia suprafeţelor ce desemnează relaţiile dintre orientările mutuale a două substanţe cristaline, din care una este depusă sau ia naştere pe suprafaţa celeilalte [1]). Din punct de vedere experimental, relaţiile epitaxiale pot fi puse în evidenţă utilizînd tehnici de difracţie, şi anume : difracţia electronilor lenţi şi rapizi pentru filme subţiri, şi difracţia razelor X pentru filmele groase. Epitaxia se consideră complet caracterizată dacă se cunoaşte planul corespunzător contactului dintre cele două reţele, precum şi direcţiile de coincidenţă. O condiţie necesară existenţei unor relaţii epitaxiale este apropierea dintre valorile parametrilor de reţea ai oxidului şi substratului metalic, sau existenţa unor dispoziţii de atomi comune celor două reţele. Pentru exemplificare, redăm în figura XXXI—10 epitaxia oxidului feros FeO pe faţa (100) a fierului metalic. Între relaţiile epitaxiale pe care le pot stabili diferitele plane cristaline ale metalelor şi viteza de oxidare a aceloraşi plane, există o strînsă legătură. Astfel, potrivit rezultatelor lui Gwathmey şi Benton

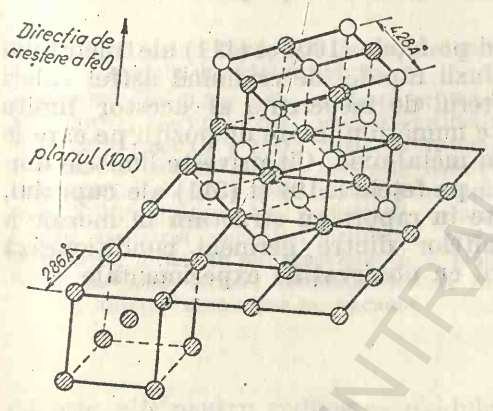


Fig. XXXI—10. — Epitaxia dintre oxid şi faţa (100) a metalului în sistemul FeO—Fe.

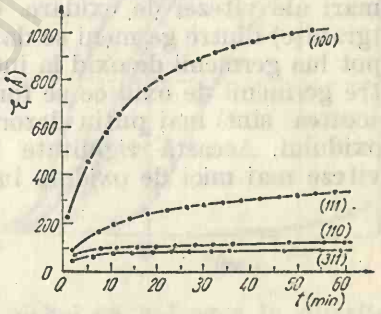


Fig. XXXI — 11. — Curbele $\xi(t)$ pentru oxidarea diferitelor plane cristalografice ale cuprului ($p_{O_2} = 1$ atm).

privind oxidarea cuprului la temperaturi joase (250°C) (fig. XXXI—11), viteza de oxidare a diferitelor plane cristalografice scade în ordinea (100), (111), (110), şi (311) [2]). Pe de altă parte, planele şi axele paralele din cupru şi Cu_2O, ambele corpuri fiind cristalizate în sistemul cubic, sînt redate în tabloul XXXI—2.

---

[1]) J. Oudar, op.cit., p. 97—99.

[2]) A. T. Gwathmey, A. F. Benton, *J.Chem.Phys.*, 8, 431 (1940); *J.Phys.Chem.*, 46, 969 (1942), citate în A. L. G. Rees, „Chemistry of the Defect Solid State", London, 1954. J. Oudar, op. cit., p. 100.

Se observă că viteza de oxidare scade de la planele metalului care oferă cele mai multe poziții pentru formarea oxidului, patru pentru fața (100) și două pentru fața (111), la planele metalului (110) și (113), pe care oxidul poate realiza o singură poziție. Fenomenul se datorește limitelor incoerente

TABLOUL XXXI–2

Relații epitaxiale dintre cupru și Cu_2O

Plane paralele		Axe paralele	
Metal	Oxid	Metal	Oxid
(100)	(111)	[1$\bar{1}$0]	[11$\bar{0}$]
		[1$\bar{1}$0]	[$\bar{1}$10]
		[110]	[1$\bar{1}$0]
		[1$\bar{1}$0]	[$\bar{1}$10[
(110)	($\bar{1}$10)	[1$\bar{1}$0]	[1$\bar{1}$0]
(111)	(111)	[1$\bar{1}$0]	[1$\bar{1}$0]
		[1$\bar{1}$0]	[$\bar{1}$10]
(113)	(110)	[1$\bar{1}$0]	[1$\bar{1}$0]

ce iau naștere între germenii de oxid pe fețele (100) și (111) ale metalului și care oferă posibilitatea unei difuzii rapide, determinînd astfel valori mari ale vitezei de oxidare. Caracterul de incoerență al acestor limite (granițe) dintre germeni se datorește numărului mare de poziții pe care le pot lua germenii de oxid la interfața metal-oxid. Cît privește limitele dintre germenii de oxid ce se formează pe fețele (110) și (311) ale cuprului, acestea sînt mai puțin dezorientate în raport cu structura în mozaic a oxidului. Această rigiditate a limitelor dintre germeni condiționează viteze mai mici de oxidare în acord cu observațiile experimentale.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXII

CINETICA REDUCERII OXIZILOR METALICI SOLIZI

1. GENERALITĂŢI. CINETICA FORMALĂ

Reacţiile de reducere a oxizilor solizi cu hidrogen sau oxid de carbon:

$$Me_xO_y(s) + y\,H_2(g) \rightarrow x\,Me(s) + y\,H_2O\,(g) \qquad (XXXII, 1-1)$$

$$Me_xO_y(s) + y\,CO(g) \rightarrow x\,Me(s) + y\,CO_2\,(g) \qquad (XXXII, 1-2)$$

sînt descrise din punct de vedere cinetic prin regularităţi similare celor caracteristice descompunerii solidelor, reacţii avînd forma (XXX, 1—1). Într-adevăr, curbele $\alpha(t)$ corespunzătoare reducerii unui mare număr de oxizi au formă sigmoidă. Pentru exemplificare, redăm în figura XXXII—1

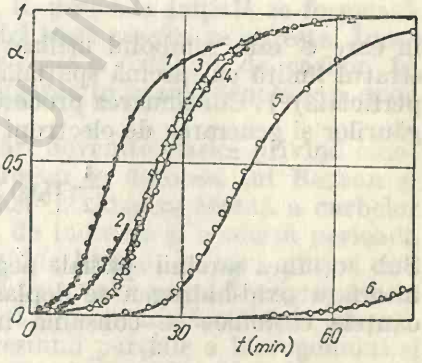


Fig. XXXII — 1. — Curbe $\alpha(t)$ pentru reducerea oxidului de nichel cu hidrogen:
1) t=216°C; m=0,5 g NiO; nucleaţie artificială.
2) t=201°C; m=1,0 g NiO; nucleaţie artificială.
3) t=225°C; m=1,0 g NiO; nucleaţie naturală.
4) t=224°C; m=1,0 g NiO; nucleaţie naturală.
5) t=216°C; m=0,5 g NiO; nucleaţie naturală.
6) t=201°C; m=1,0 g NiO; nucleaţie naturală.
Pentru realizarea nucleaţiei artificiale, probele de oxid de nichel au fost umectate cu o soluţie 99 % de acid formic, formiatul format fiind ulterior descompus în vacuum.

curbele $\alpha(t)$ pentru reducerea oxidului de nichel cu hidrogen în diferite condiţii experimentale [1]). Pentru cantităţi egale de oxid supus reducerii, se observă că nucleaţia artificială reduce în mod considerabil perioada de inducţie.

Ca şi în cazul descompunerii solidelor, porţiuni ale curbelor $\alpha(t)$ corespunzătoare reducerii oxizilor metalici solizi, sînt descrise de legi cinetice integrale, redate prin ecuaţia generală:

$$\alpha = k\,t^n, \qquad (XXXII, 1-3)$$

în care exponentul n ia valori diferite pentru diferite reacţii [2]). Astfel, pentru reducerea oxizilor Cu_2O, NiO şi FeO cu hidrogen, n ia respectiv

---

[1]) B. Delmon, „Kinetika gheteroghennih reakţii", traducere din limba franceză, Moskva, 1972, p. 32.
W. Verhoeven, B. Delmon, *Bull.Soc. chim. France*, 3065 (1966).

[2]) K. Hauffe, „Reakţii v tverdîh telah i na ih poverhnosti", II, traducere din limba germană, Moskva, 1963, p. 226—252.

valorile : 2 ; 1,8 și 3. Aceste rezultate sugerează faptul că fenomenele limitative ale reducerii oxizilor sînt formarea sau creșterea germenilor fazei metalice. Astfel, dacă dimensiunile liniare ale germenilor cresc cu viteză constantă, $\frac{dr}{dt} = \text{const.}$, și germenii se dezvoltă în volum avînd formă sferică, se poate arăta cu ușurință că $\alpha \simeq t^3$. Corespunzător, dacă germenii se dezvoltă în două dimensiuni, $\alpha \simeq t^2$. Se regăsesc astfel legile cinetice verificate experimental. Abaterile exponentului n de la valoarea $n = 2$ se datoresc faptului că germenii bidimensionali cresc cu viteze care nu sînt riguros constante, ci depind de r.

2. MECANISME DE REDUCERE

Reducerea oxidului cupros Cu_2O. Stadiul inițial al reducerii oxidului cupros care, potrivit celor înainte arătate, prezintă semiconductibilitate de tip *p*, este chemosorbția cationică a hidrogenului,

$$\frac{1}{2}\,H_2(g) + \oplus^{(R)} \rightleftarrows H^{+(\sigma)} \qquad \text{(XXXII, 2—1)}$$

în care $\oplus$ este simbolul utilizat pentru gaura pozitivă, (R) desemnează stratul limită cu sarcină spațială al solidului, iar (σ) starea adsorbită (superficială) [1]. Continuarea procesului de adsorbție poate duce la epuizarea găurilor și generarea de electroni în stratul limită, potrivit reacției :

$$\frac{1}{2}\,H_2(g) \rightleftarrows H^{+(\sigma)} + \ominus^{(R)} \qquad \text{(XXXII, 2—2)}$$

Sub acțiunea sarcinii spațiale negative astfel apărute, ionii de cupru de la interfața oxid-hidrogen se deplasează către interiorul cristalului, iar vacanțele cationice se consumă în reacția :

$$2\,H^{+(\sigma} + Cu_2O(s) + 2\,Cu\,\square' \rightleftarrows H_2O(g) \qquad \text{(XXXII, 2—3)}$$

iar cînd concentrația vacanțelor cationice scade sub o anumită limită, apare cupru metalic, potrivit reacției :

$$2\,H^{+(\sigma)} + Cu_2\,O(s) + 2\,\ominus^{(R)} \rightleftarrows H_2O(g) + 2\,Cu \qquad \text{(XXXII, 2—4)}$$

urmate de formarea germenilor cristalini,

$$n\,Cu \rightleftarrows \text{germene cristalin de cupru} \qquad \text{(XXXII, 2—5)}$$

Procesul de reducere se continuă prin creșterea germenilor de cupru astfel apăruți.

Dacă se supune reducerii un oxid de cupru suportat pe cupru, cu alte cuvinte, dacă există o interfață cupru-oxid de cupru, din cauza mobilității lor reduse în faza oxidică, ionii de cupru ajung la aceasta doar către

[1]) K. Hauffe, op.cit., p. 231.

sfîrșitul reducerii, cînd pelicula de oxid devine foarte subțire. Mobilitatea redusă a ionilor de cupru determină creșterea germenilor de cupru sub formă de dendrite. La terminarea reducerii, se obține o suprafață de cupru rugoasă. Caracterul de rugozitate al suprafeței se accentuează după cîteva cicluri de oxidare-reducere, cuprul astfel obținut putînd fi utilizat cu bune rezultate drept catalizator.

Mecanismul prezentat al reducerii cuprului în hidrogen este susținut din punct de vedere experimental de măsurătorile privind variația rezistenței electrice a oxidului de cupru în perioada de inducție a reducerii. Într-adevăr, maximul rezistenței electrice pus în evidență în asemenea condiții, a fost atribuit anulării găurilor din stratul cu sarcină spațială al oxidului de cupru. Scăderea ulterioară a rezistenței electrice se datorește formării germenilor cristalini ai cuprului și inversării semnului defectelor electronice.

Pe baza celor arătate, se poate conchide că reducerea oxidului de cupru, Cu_2O, cu hidrogen, decurge în două etape din care prima subsumează reacțiile (XXXII, 2—1) — (XXXII, 2—5), încheindu-se cu formarea germenilor metalici, iar a doua constă în creșterea germenilor de cupru.

În ceea ce privește reducerea oxidului de cupru cu oxid de carbon, spre deosebire de reducerea cu hidrogen, în perioada inițială se formează un strat de cupru ce acoperă oxidul, astfel încît reacția se oprește. Încetarea reacției se datorește difuzivității reduse a oxidului de carbon în cupru. Reducerea poate fi reluată la adăugarea în gazul reducător a unor mici cantități de hidrogen.

Reducerea oxidului de nichel. Cercetări devenite clasice privind cinetica reducerii oxidului de nichel cu hidrogen se datoresc lui Benton și Emmett [1]), Parravano [2]), Hauffe și Rahmel [3]). Analiza atentă a curbelor de reducere [1]) a arătat că după perioada de inducție și o scurtă perioadă autocatalitică, se poate evidenția o porțiune liniară, în care viteza este constantă. Vom caracteriza această viteză prin valoarea sa k, exprimată în cm^3 hidrogen consumați pe 1 cm^2 suprafață și pe secundă, adică în $cm \cdot s^{-1}$. Cercetarea experimentală a influenței presiunii parțiale a hidrogenului și vaporilor de apă asupra vitezei de reducere și perioadei de inducție τ, a permis evidențierea următoarelor regularități [3]):

$$k = \text{const.}\ p_{H_2}^{3/2} \qquad \text{(XXXII, 2—6)}$$

$(40 < p_{H_2} < 760\ \text{mm Hg},\ p_{H_2O} = 0{,}5\ \text{mm Hg})$

$$\ln k = A - B \ln p_{H_2O}, \qquad \text{(XXXII, 2—7)}$$

$$\tau = C\, p_{H_2}^{-3/2}, \qquad \text{(XXXII, 2—8)}$$

$$\tau = D \ln p_{H_2O} + E, \qquad \text{(XXXII, 2—9)}$$

în care A,B,C și D sînt constante. Perioada de inducție se scurtează în mod considerabil în urma încălzirii oxidului de nichel în vacuum. Astfel,

[1]) A. F. Benton, P. H. Emmett, *J.Amer. Chem. Soc.*, 46, 2728 (1924).
[2]) G. Parravano, ibidem, 74, 1194 (1952).
[3]) K. Hauffe, A. Rahmel, *Z.phys.Chem., Neue Folge*, 1, 104 (1954).

încălzirea timp de 5 ore la 300°C are drept consecință scăderea perioadei de inducție de la 70 la 50 mm Hg. Încălzirea la 450°C timp de o oră și răcirea la 300°C (temperatura la care s-au efectuat măsurătorile cinetice) determină scăderi și mai importante ale perioadei de inducție (pînă la 10 minute)[1]). Perioada de inducție a reducerii oxidului de nichel cu hidrogen crește în urma adăugării unor cantități (pînă la 0,5% mol) de Cr_2O_3 [1]).

De o mare utilitate pentru elucidarea mecanismului reducerii se dovedesc măsurătorile de variație a rezistenței electrice a oxidului de nichel. Astfel, tratamentul termic în vacuum determină creșteri importante ale rezistenței electrice. În urma acțiunii hidrogenului, rezistența electrică a oxidului trece printr-un maxim pronunțat.

Variația rezistenței electrice a oxidului de nichel, compus ce prezintă semiconductibilitate de tip *p*, în urma tratamentului termic în vacuum, se datorește eliberării oxigenului chemosorbit și anulării găurilor, potrivit reacției :

$$O^{-(\sigma)} + \oplus^{(R)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_{2(g)} \qquad \text{(XXXII, 2—10)}$$

Cît privește variația rezistenței electrice a oxidului de nichel în hidrogen pînă la maxim și după maxim, aceasta, ca și în cazul anterior, se datorește consumului găurilor și generării electronilor în stratul limită cu sarcină spațială, potrivit reacțiilor cuasichimice (XXXII, 2—1) și (XXXII, 2—2). Scăderea ulterioară a rezistenței electrice către sfîrșitul perioadei de inducție se datorește formării germenilor cristalini de nichel. Aspectul curbelor de variație a rezistenței electrice a oxidului de nichel în urma acțiunii hidrogenului arată că chemosorbția hidrogenului este un proces rapid, așa încît perioada de inducție este limitată de dispariția vacanțelor cationice în reacții analoage celor întîlnite la reducerea oxidului de cupru. Aceste fenomene condiționează formarea germenilor metalici pe suprafață. În sprijinul celor afirmate, pledează creșterea perioadei de inducție înainte menționată, datorită generării de vacanțe cationice, în urma formării unei soluții solide de Cr_2O_3 în NiO, potrivit schemei [1]) :

$$Cr_2O_3 \rightleftharpoons Cr_{\bullet}\cdot_{(Ni)} + Ni\,\square'' + 3\,Ni\,O \qquad \text{(XXXII, 2—11)}$$

Tratamentul în vacuum la 450°C al oxidului de nichel are drept consecință, în afară de desorbția oxigenului, descompunerea sa parțială, îndepărtarea ionilor de oxigen reticulari avînd loc în urma dispariției vacanțelor cationice în stratul limită cu sarcină spațială, prin popularea lor cu ioni de nichel transportați din interior. Vacanțele cationice nu se refac în urma acțiunii oxigenului la 300°C care are drept consecință doar chemosorbția acestui gaz. Dispariția vacanțelor cationice este responsabilă de reducerea înainte semnalată a perioadei de inducție[2]).

---

[1]) K. Hauffe, A. Rahmel, op. cit.
K. Hauffe, op.cit., p. 234—243.
[2]) K. Hauffe, op.cit., p. 241—243.

Ca şi reducerea oxidului de cupru, reducerea oxidului de nichel cu oxid de carbon se opreşte după un oarecare timp şi poate fi reluată numai în prezenţa unor adaosuri de hidrogen[1]).

În cercetările privind obţinerea catalizatorilor de nichel, interesează reducerea oxidului de nichel pe diverşi suporţi nereductibili ca alumina, alumosilicea etc[2]). Recent, a fost elaborat un model general al reducerii oxidului de nichel suportat, pe baza căruia s-a obţinut o ecuaţie cinetică valabilă aproape pentru întreaga curbă $\alpha(t)$[3]).

Reducerea oxizilor de fier. Deosebit de importante pentru aplicaţiile lor în metalurgie, reacţiile de reducere ale oxizilor de fier au făcut obiectul a numeroase cercetări[4]). Dintre lucrările referitoare la cinetica reducerii, menţionăm pe cele ale lui Woods[5]), potrivit cărora reacţia este limitată de fenomene de difuzie prin porii umpluţi cu gaz. Potrivit datelor lui Woods, la temperaturi sub 595°C, domeniu în care nu se formează FeO, viteza de reducere are valori superioare celor ce se înregistrează pentru temperaturi mai ridicate decît 595°C, favorabile formării FeO. Măsurători cinetice privind reducerea wustitei în intervalul 570—900°C au condus la valoarea 7 kcal/mol pentru energia de activare[6]).

În cazul unui sistem de forma $Fe|FeO|H_2$, experienţa arată că fierul metalic, cu excepţia perioadei finale a reducerii, nu se formează la interfaţa $FeO|H_2$, ci la interfaţa $Fe|FeO$. Fenomenul se datoreşte concentraţiei mari de vacanţe cationice, vitezei mari de difuzie a ionilor Fe^{2+}, precum şi cîmpului puternic din stratul cu sarcină spaţială, creat prin chemosorbţia cationică pe găurile pozitive (FeO este un oxid ce prezintă semiconductibilitate de tip *p*). Formarea, în urma reducerii cu hidrogen, a straturilor compacte de fier, la interfaţa $Fe|FeO$, are loc la temperaturi ridicate şi straturi relativ subţiri de FeO. La temperaturi scăzute şi pentru straturi groase de oxid, fierul metalic este generat şi în faza FeO [7]).

Reducerea Fe_3O_4 la 1 000°C cu CO are loc pînă la formarea unei faze compacte de FeO. În aceleaşi condiţii, reducerea Fe_2O_3 are loc cu formarea unui strat compact şi subţire de Fe_3O_4 deasupra căruia se găseşte un strat gros, compact, de FeO, acoperit de un strat subţire şi poros de FeO cu incluziuni de fier[8]). Valoarea vitezei de reducere a FeO depinde de oxidul superior generator. Într-adevăr, FeO provenit din Fe_2O_3 este redus cu CO mai repede decît FeO provenit din Fe_3O_4 [8]). Dintre cei doi agenţi gazoşi de reducere, hidrogenul reduce Fe_2O_3 şi Fe_3O_4 cu viteze mai mari în raport cu oxidul de carbon[8]).

Potrivit unui mecanism de reducere a magnetitei compatibil cu cele arătate, oxidul de carbon şi hidrogenul extrag ionii de oxigen reticulari sub formă de CO_2 şi H_2O, conducînd astfel la formarea unei pelicule de

[1]) K. Hauffe, op. cit., p. 241—243.
[2]) A. Roman, B. Delmon, *J.Catalysis*, 30, 333, (1973).
J. L.Bousquet, P.C.Gravelle, S.J.Teichner, *Bull.Soc.chim.France*, 7, 2229 (1969).
T. Chirulescu, C. Ciobanu, Gh. Şerban, *Rev. Roumaine Chim.*, 17, 1509 (1972).
[3]) P. Popescu, E. Segal, Buletinul Institutului Politehnic Bucureşti, Seria Chimie—Metalurgie, 42, 47 (1980).
[4]) K. Hauffe, op.cit., p. 244—249.
[5]) S. E. Woods, *Discuss.Faraday Soc.*, 4, 184 (1948).
[6]) F. D. Richardson, E. Dancy, *Discuss. Faraday Soc.*, 4, 229 (1948).
[7]) W. Wiberg, ibidem, 4, 231 (1948).
[8]) J. O. Edström, *J.Iron Steel Inst.*, 175, 289 (1953).

FeO pe suprafața Fe_3O_4. Ionii Fe^{2+} și electronii de la interfața externă ($FeO|H_2$) difuzează prin stratul de FeO la interfața internă ($Fe_3O_4|FeO$), transformînd ionii de fier trivalent în ioni de fier bivalent și formînd noi straturi de FeO care, practic, înlocuiesc magnetita (fig. XXXII—2)[1]).

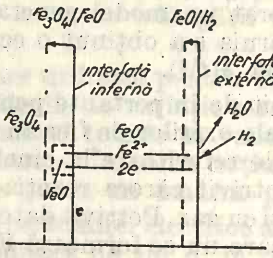


Fig. XXXII—2. — Schema reducerii magnetitei cu hidrogen.

Cele arătate sînt compatibile cu următoarele procese la interfețe:

$$H_2^{(\sigma)} + 2 \oplus^{(R)} \rightleftharpoons 2\,H^{+(\sigma)} \qquad \text{(XXXII, 2—12)}$$

$$FeO(s) + 2\,H^{+(\sigma)} + Fe\,\square'' \rightleftharpoons H_2O(g) \qquad \text{(XXXII, 2—13)}$$

$$Fe^{2+} + 2\ominus \text{ (interfața externă)} \xrightarrow{\text{difuzie}} Fe^{2+} + 2\ominus \text{ (interfața internă)} \qquad \text{(XXXII, 2—14)}$$

$$Fe_3O_4 \rightleftharpoons 4\,FeO + Fe\,\square'' + 2\ominus \qquad \text{(XXXII, 2—15)}$$

din care (XXXII, 2—12) și (XXXII, 2—13) au loc la interfața externă, iar (XXXII, 2—15) la interfața internă. Mecanismul prezentat prevede că pentru fiecare moleculă de FeO ce dispare la interfața externă, apar patru molecule de FeO la interfața internă (fig. XXXII—2).

Reducerea Fe_3O_4 poate avea loc de asemenea potrivit unui alt mecanism. Dacă potențialul chimic al fierului la interfața oxid-hidrogen este egal cu potențialul chimic al fierului în germenii cristalini, la suprafața oxidului se formează o peliculă de fier. Aceasta acționează ca o membrană semipermeabilă ce permite difuzia oxigenului în exterior cu formarea ulterioară a apei în urma reacției cu hidrogenul, sau a hidrogenului în interior. În cazul difuziei hidrogenului, la interfața $FeO|Fe$ iau naștere vapori de apă care afînează pelicula de fier. Ionii de fier și electronii pot fie să adere la pelicula de fier, fie să difuzeze la limita interioară $Fe_3O_4|FeO$. Evident, grosimea peliculei de fier depinde de raportul vitezelor acestor procese. Ca și în alte cazuri de reducere, formarea unei pelicule compacte de fier micșorează viteza de reducere[2]).

Reducerea altor compuși[3]). Reducerea oxidului de zinc (compus cu semiconductibilitate de tip *n*) începe cu chemosorbția hidrogenului, potrivit schemei:

$$\frac{1}{2}\,H_2(g) \rightleftharpoons H^{+(\sigma)} + \ominus^{(R)} \qquad \text{(XXXII, 2—16)}$$

---

[1]) K. Hauffe, op.cit., p. 248.
[2]) J. Moreau, J. Bardolle, J. Bénard, *Rev. Métallurgie*, 48, 3 (1951).
[3]) K. Hauffe, op.cit., p. 249.

ce are drept rezultat creşterea conductibilităţii electrice[1]). Creşterea temperaturii determină eliminarea oxigenului reticular în reacţia:

$$H_2(g) \rightleftarrows H_2O(g) + O\,\square^{\cdot\cdot} + 2\,\ominus \qquad \text{(XXXII, 2—17)}$$

Desfăşurarea în continuare a reducerii este condiţionată de formarea cationilor bivalenţi şi monovalenţi, după cum urmează:

$$H_2(g) + ZnO(s) \rightleftarrows H_2O(g) + Zn\bigcirc^{\cdot\cdot} + 2\,\ominus \qquad \text{(XXXII, 2—18)}$$

$$H_2(g) + ZnO(s) \rightleftarrows H_2O(g) + Zn\bigcirc^{\cdot} + \ominus \qquad \text{(XXXII, 2—19)}$$

Ionii de zinc şi electronii se deplasează în cîmpul din stratul cu sarcină spaţială pînă cînd potenţialul chimic al zincului la suprafaţa ZnO devine egal cu potenţialul chimic al germenilor de zinc. În acest moment începe formarea germenilor zincului metalic şi reducerea trece în cea de a doua etapă, ca şi în cazul altor sisteme anterior analizate.

Reducerea sulfurii de argint [2,3]) cu hidrogen conduce la depozite aciculare de argint (fig. XXXII—3)[4]). Fenomenul poate fi explicat ţinînd

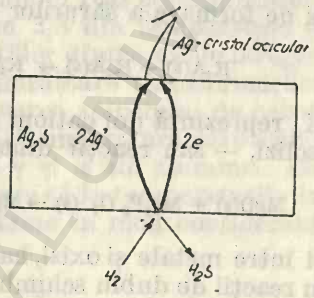


Fig. XXXII—3. — Schema reducerii sulfurii de argint cu hidrogen.

seama că interacţia dintre hidrogenul gazos şi sulfura de argint este redată prin reacţia:

$$H_2(g) + Ag_2S\,(s) \rightleftarrows H_2S(g) + 2\,Ag\bigcirc^{\cdot} + 2\,\ominus \qquad \text{(XXXII, 2—20)}$$

Forma aciculară a depozitului de argint se datoreşte faptului că ionii de argint şi electronii nu se unesc pentru a forma noi germeni metalici, ci se ataşează preferenţial germenilor deja existenţi.

---

[1]) J. S. Anderson, *Discuss. Faraday Soc.*, **4**, 163 (1948).
[2]) H. W. Kohlschütter, *Z.Elektrochem.*, **38**, 345 (1932).
[3]) C. Wagner, *Trans. AIME J. Metals*, **4**, 214 (1952), citat în lucrarea 3).
[4]) K. Hauffe, op. cit., p. 250.

BU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXIII

CINETICA REACȚIILOR DINTRE CORPURI SOLIDE

1. GENERALITĂȚI

Reacțiile a căror cinetică formează obiectul acestui capitol au forma generală :

$$A(s) + B(s) \rightarrow C(s) \qquad \text{(XXXIII, 1—1)}$$

în care membrul drept se referă atît la un compus unitar în fază solidă, cît și la un amestec de corpuri solide. Aceste reacții se încadrează în modelul *C* din clasificarea prezentată în capitolul XXIX, și, la rîndul lor, pot fi subîmpărțite în :

a) reacții de formare a sărurilor duble și oxizilor dubli :

$$K_1A(s) + K_2A(s) \rightarrow K_1K_2A_2(s) \qquad \text{(XXXIII, 1—2)}$$

în care K_1 și K_2 reprezintă doi cationi diferiți, iar A anionul comun celor doi reactanți solizi, — sau reacții dintre oxizi și săruri ca, de exemplu :

$$MgO(s) + Mg_2P_2O_7\ (s) \rightarrow Mg_3(PO_4)_2(s) \qquad \text{(XXXIII, 1—3)}$$

b) reacții între metale și oxizi, halogenuri sau sulfuri ale unor metale mai nobile, sau reacții de dublu schimb între diferiți compuși ionici, potrivit ecuațiilor chimice :

$$Fe(s) + Cu_2O(s) \rightarrow FeO(s) + 2\,Cu(s) \qquad \text{(XXXIII,1—4)}$$

$$2\,CuI(s) + Ag_2S\ (s) \rightarrow 2\,AgI(s) + Cu_2S(s). \qquad \text{(XXXIII, 1—5)}$$

Dintre reacțiile de forma (XXXIII, 1—1), amintim formarea spinelilor, feritelor, silicaților, titanaților, zirconaților etc., reacții ale căror particularități cinetice și mecanisme prezintă nu numai interes teoretic, ci și aplicativ, în diferite ramuri ale industriei materialelor de construcții, electrotehnice și electronice[1]).

Interacțiile dintre două corpuri solide pot fi în principiu limitate de reacțiile ce au loc la interfața dintre reactanții solizi, difuzia de volum a ionilor prin stratul de produs al reacției și difuzia în pori sau de-a lungul limitelor intergranulare, în cazurile cînd produsul de reacție prezintă o structură afînată. Ultimul fenomen este deosebit de sensibil la structură, oglindind de fapt întreaga istorie a sistemului reactant (procedeul de obți-

---

[1]) K. Hauffe, op.cit., p. 159.
I. E. Șimanovici, M. M. Pavliucenko, „Gheteroghennîe himiceskie reakții", Minsk, 1970, p. 27.

nere, temperatura de prelucrare, dispersia etc.). Experiența a arătat că, în majoritatea cazurilor, fenomenul limitativ al reacțiilor dintre corpuri solide este difuzia de volum, reacția de interfață și difuzia superficială având loc cu viteze mai mari. Într-adevăr, cinetica reacțiilor de forma (XXXIII, 1—1) în care reactanții se prezintă sub formă de pastile presate în contact, este descrisă de o lege parabolică, având una din formele (XXXI, 1—2), (XXXI, 3—4) sau (XXXI, 4—32), mărimile Δm, $\Delta \xi$ sau η referindu-se la produsul de reacție. Viteza reacției (XXXIII, 1—3) este descrisă de legea liniară :

$$\frac{dm}{dt} = k,$$

ce oglindește unul din rarele cazuri de desfășurare a interacției dintre solide în regim cinetic[1]).

Legătura dintre reactivitatea fazelor solide și mobilitatea elementelor de rețea este reflectată de regula lui Tammann și efectul Hedvall.

Regula lui Tammann[2]). Viteza de difuzie a imperfecțiunilor de rețea și, ca atare, viteza de reacție a solidului real corespunzător, atinge valori măsurabile la temperaturi egale cu 2/3 din temperatura de topire (°K).

Efectul Hedvall[3]). Viteza reacțiilor dintre solide înregistrează creșteri importante la temperaturi corespunzătoare transformărilor de fază ale unuia dintre reactanți. Astfel, formarea spinelului de cobalt din Al_2O_3 și CoO este mult accelerată la 1 000°C, temperatură care coincide cu temperatura de tranziție dintre formele γ și α ale aluminei. Efectul Hedvall poate fi ușor înțeles, având în vedere că la temperaturile transformărilor de fază, corpusculele nodale își măresc în mod considerabil mobilitatea, devenind astfel foarte reactive.

2. SEMNIFICAȚIA CINETICO-CORPUSCULARĂ A CONSTANTEI CINETICE DIN LEGEA PARABOLICĂ

Având în vedere similitudinea dintre comportarea cinetică a reacțiilor de oxidare ale metalelor și a reacțiilor dintre pastile presate constituite din reactanți solizi (ambele aceste tipuri de reacții fiind descrise de legea parabolică), Wagner a extins teoria oxidării parabolice, adaptînd-o pentru descrierea interacțiilor chimice dintre corpurile solide[4]) având forma (XXXIII, 1—2). Pentru desfășurarea calculelor, se pornește de la următoarele premise :

a) produsul reacției dintre doi reactanți solizi conține un singur fel de anioni ;

b) reacția se desfășoară prin intermediul difuziei cationilor în stratul produsului de reacție ;

---

[1]) K. Hauffe, op.cit., p.188.

[2]) K. Hauffe, op.cit., p. 168.

[3]) J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz, L. Nelson, *Z.anorg.Chem.*, **197**, 399 (1931).
J. A. Hedvall, L. Leffler, ibidem, **234**, 235 (1937).

[4]) C. Wagner, *Z.phys.Chem.*, (B) **34**, 309 (1936).

c) diferiții ioni se deplasează independent unii de alții, cu menținerea neutralității electrice într-o secțiune dată;

d) forța motoare a deplasării ionilor este gradientul de potențial electrochimic ce se instituie în stratul produsului de reacție.

Pe baza acestor premise rezultă clar că formula (XXXI, 4—8) rămîne în continuare valabilă. Formele sale particulare referitoare la transportul celor doi cationi prin stratul de produs al reacției sînt:

$$\frac{\dot{\eta}_1}{S} = -B_1 c_1 \left(\frac{1}{N} \frac{\mathrm{d}\mu_1}{\mathrm{d}\xi} + z_1 e \frac{\mathrm{d}\varphi}{d\xi} \right), \qquad \text{(XXXIII, 2—1)}$$

$$\frac{\dot{\eta}_2}{S} = -B_2 c_2 \left(\frac{1}{N} \frac{\mathrm{d}\mu_2}{\mathrm{d}\xi} + z_2 e \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\xi} \right) \qquad \text{(XXXIII, 2—2)}$$

în care indicii 1 și 2 se referă la cele două specii cationice, iar c_1 și c_2 reprezintă concentrațiile celor doi cationi în echivalenți/cm^3, la cele două interfețe dintre produsul de reacție și reactanți. Menținerea neutralității electrice impune să nu se acumuleze sarcini într-o anumită secțiune, astfel încît:

$$\frac{\dot{\eta}_1}{S} + \frac{\dot{\eta}_2}{S} = 0, \qquad \text{(XXXIII, 2—3)}$$

Din (XXXIII,2—1), (XXXIII, 2—2) și (XXXIII, 2—3) se obțin succesiv:

$$-B_1 c_1 \left(\frac{1}{N} \frac{\mathrm{d}\mu_1}{\mathrm{d}\xi} + z_1 e \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\xi} \right) = B_2 c_2 \left(\frac{1}{N} \frac{\mathrm{d}\mu_2}{\mathrm{d}\xi} + z_2 e \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\xi} \right),$$

$$-\frac{1}{N} \left(B_1 c_1 \frac{\mathrm{d}\mu_1}{\mathrm{d}\xi} + B_2 c_2 \frac{\mathrm{d}\mu_2}{\mathrm{d}\xi} \right) = (B_1 c_1 z_1 + B_2 c_2 z_2) e \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\xi},$$

$$e \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\xi} = -\frac{\frac{1}{N} \left(B_1 c_1 \frac{\mathrm{d}\mu_1}{\mathrm{d}\xi} + B_2 c_2 \frac{\mathrm{d}\mu_2}{\mathrm{d}\xi} \right)}{B_1 c_1 z_1 + B_2 c_2 z_2}. \qquad \text{(XXXIII,2—4)}$$

Introducînd acest rezultat în (XXXIII, 2—1) și ținînd seama de (XXXIII,2—3), după efectuarea calculelor de detaliu se obține:

$$\frac{\dot{\eta}_1}{S} = -\frac{\dot{\eta}_2}{S} = -\frac{1}{\frac{1}{B_1 c_1 z_1} + \frac{1}{B_2 c_2 z_2}} \frac{1}{N} \frac{1}{z_1} \left(\frac{\mathrm{d}\mu_1}{\mathrm{d}\xi} - \frac{1}{z_2} \frac{\mathrm{d}\mu_2}{\mathrm{d}\xi} \right). \qquad \text{(XXXIII, 2—5)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru procesele de recombinare ale ionilor:

$$K_1 + A \rightarrow K_1A$$

$$K_2 + A \rightarrow K_2A$$

condițiile de echilibru chimic iau, respectiv, formele:

$$\frac{\mu_1}{z_1} + \frac{\mu_3}{z_3} = \mu_{13}, \qquad \text{(XXXIII, 2—6)}$$

$$\frac{\mu_2}{z_2} + \frac{\mu_3}{z_3} = \mu_{23}, \qquad \text{(XXXIII, 2—7)}$$

în care indicele 3 se referă la anionul A, iar μ_{13} și μ_{23} reprezintă potențialele chimice ale corpurilor K_1A și K_2A, respectiv. Avînd în vedere că, potrivit premisei b), doar cationii se deplasează prin stratul de produs al reacției, $\frac{d\mu_3}{d\xi} = 0$, astfel încît din (XXXIII, 2—6) și (XXXIII, 2—7) se obțin, respectiv, relațiile:

$$\frac{1}{z_1}\frac{d\mu_1}{d\xi} = \frac{d\mu_{13}}{d\xi}, \qquad \text{(XXXIII, 2—8)}$$

$$\frac{1}{z_2}\frac{d\mu_2}{d\xi} = \frac{d\mu_{23}}{d\xi}. \qquad \text{(XXXIII, 2—9)}$$

Aplicînd acum o relație de tip Gibbs-Duhem,

$$\frac{c_1}{z_1}\frac{d\mu_1}{d\xi} + \frac{c_2}{z_2}\frac{d\mu_2}{d\xi} = 0, \qquad \text{(XXXIII, 2—10)}$$

rezultă:

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\frac{1}{z_2}\frac{d\mu_2}{d\xi}}{\frac{1}{z_1}\frac{d\mu_1}{d\xi}} \qquad \text{(XXXIII, 2—11)}$$

sau:

$$\frac{d\mu_2}{d\xi} = -\frac{c_1}{c_2}\frac{z_2}{z_1}\frac{d\mu_1}{d\xi}. \qquad \text{(XXXIII, 2—12)}$$

Ținînd seama de aceste rezultate și de (XXXIII, 2—8), din (XXXIII, 2—5) se obține, după efectuarea calculelor de detaliu,

$$\frac{\dot{\eta}_1}{S} = -\frac{\dot{\eta}_2}{S} = -\frac{B_1c_1z_1 \cdot B_2c_2z_2}{B_1c_1z_1 + B_2c_2z_2}\frac{1}{N}\frac{c_1+c_2}{c_2}\frac{d\mu_{13}}{d\xi}. \qquad \text{(XXXIII, 2—13)}$$

În locul mobilităților „în forță", B_i, se pot introduce coeficienții de difuzie D_i. Pentru a găsi legătura dintre aceste mărimi, să exprimăm viteza de migrare a unui ion, v_i, în două moduri, după cum urmează:

$$v_i = u_i \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\xi}, \qquad \text{(XXXIII, 2—14)}$$

$$v_i = B_i\, e \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\xi}, \qquad \text{(XXXIII, 2—15)}$$

u_i fiind mobilitatea uzuală „în cîmp" a ionului i. Din (XXXIII, 2—14) și (XXXIII, 2—15) se obține cu ușurință următoarea relație între cele două mobilități:

$$\frac{u_i}{e} = B_i. \qquad \text{(XXXIII, 2—16)}$$

Aplicînd acum relația lui Einstein[1],

$$\frac{\sigma_i}{D_i} = \frac{n_i e^2}{kT} \qquad \text{(XXXIII, 2—17)}$$

și ținînd seama că $\sigma_i = n_i\, e\, u_i$, rezultă:

$$D_i = \frac{u_i k T}{e} \qquad \text{(XXXIII, 2—18)}$$

sau, avînd în vedere relația (XXXIII, 2—16), găsim în final formula:

$$D_i = B_i\, kT, \qquad \text{(XXXIII, 2—19)}$$

care exprimă legătura căutată.

Introducînd, cu ajutorul acestui rezultat, în (XXXIII, 2—13), coeficienții de difuzie, se obține:

$$\frac{\dot{\eta}_1}{S} = -\frac{\dot{\eta}_2}{S} = -\frac{D_1 c_1 z_1 D_2 c_2 z_2}{D_1 c_1 z_1 + D_2 c_2 z_2} \frac{1}{N} \frac{c_1 + c_2}{c_2} \frac{1}{kT} \frac{\mathrm{d}\mu_{13}}{\mathrm{d}\xi}. \qquad \text{(XXXIII, 2—20)}$$

Ținînd seama de relația dintre potențialul chimic μ_{13} și activitatea a_{13}, integrarea ecuației (XXXIII, 2—20) pe toată grosimea stratului de produs al reacției, $\Delta\xi$, conduce la:

$$\dot{\eta}_1 = -\dot{\eta}_2 = -\frac{S}{\Delta\xi} \frac{D_1 c_1 z_1 D_2 c_2 z_2}{D_1 c_1 z_1 + D_2 c_2 z_2} \frac{c_1 + c_2}{c_2} \ln \frac{a''_{13}}{a'_{13}}, \qquad \text{(XXXIII, 2—21)}$$

[1] Vol. II, 1, p. 644.

în care accentele desemnează cele două interfețe. În locul mobilităților B_i, în ecuația (XXXIII, 2—19) se pot introduce numerele de transport ale cationilor și conductivitatea σ a produsului de reacție cu ajutorul relației (XXXI, 4—13). Procedînd astfel, în locul ecuației (XXXIII, 2—21) se obține:

$$\dot{\eta}_1 = -\dot{\eta}_2 = -\frac{S}{\Delta\xi}\frac{300}{96\,500}\frac{c_1+c_2}{c_2}\frac{\tau_1\tau_2}{\tau_1+\tau_2}\sigma\frac{kT}{e}\ln\frac{a''_{13}}{a'_{13}}. \quad \text{(XXXIII,2—22)}$$

Ecuațiile cinetice echivalente (XXXIII, 2—21) și (XXXIII, 2—22) avînd forma generală:

$$\ddot{\eta}_i = \frac{k}{\Delta\xi}, \quad \text{(XXXIII,2—23)}$$

sînt similare cu ecuația (XXXI, 4—32), conducînd prin integrare la legea parabolică. În ceea ce privește semnificația constantei k, aceasta rezultă din comparația relațiilor (XXXIII, 2—23) cu (XXXIII, 2—21) și (XXXIII, 2—22), respectiv.

Pentru reacția

$$2\,AgI(s) + HgI_2(s) \rightarrow Ag_2HgI_4(s) \quad \text{(XXXIII, 2—24)}$$

Koch și Wagner au obținut[1]:

$$k = 2{,}1 \cdot 10^{-11} \text{ echiv} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Pe de altă parte, potrivit rezultatelor lui Ketelaar[2]:

$$\sigma_{Ag_2HgI_4} = 1{,}44 \cdot 10^{-3}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\tau_{Ag^+} = 0{,}94; \quad \tau_{Hg^{2+}} = 0{,}06,$$

iar din valoarea forței electromotoare a pilei,

$$\text{Pt}(I_2)\,\Big|\,\begin{matrix}\text{amestec de faze}\\ AgI + Ag_2HgI_4\end{matrix}\,\Big|\,Ag_2HgI_4\,\Big|\,\begin{matrix}\text{amestec de faze}\\ Ag_2HgI_4 + HgI_2\end{matrix}\,\Big|\,(I_2)\text{Pt}$$

Koch și Wagner au obținut:

$$RT\ln\frac{a''_{AgI}}{a'_{AgI}} = 1{,}062 \cdot 10^{-4} \text{ erg.}$$

Cu ajutorul acestor date, din relația (XXXIII, 2—22) se obține:

$$k = 1{,}9 \cdot 10^{-11} \text{ echiv cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

în acord satisfăcător cu valoarea experimentală.

---

[1] E. Koch, C. Wagner, *Z.phys.Chem.*, (B), **34**, 317 (1936).
[2] J. A. A. Ketelaar, *Z. phys.Chem.*, (B) 26. 327 (1934); **30**, 53 (1935); *Trans. Faraday Soc.*, **34**. 874 (1938).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Pe baza modelului lui Wagner, se poate conchide că reacția (XXXIII, 2—24) are loc potrivit schemei[1]):

	AgI	Ag_2HgI_4	HgI_2
difuzia cationică		$\longrightarrow 2\,Ag^+ \longrightarrow$	(XXXIII, 2—25)
		$\longleftarrow Hg^{2+} \longleftarrow$	
reacții de interfață	$4\,AgI - 2\,Ag^+ + Hg^{2+} = Ag_2HgI_4$		$2\,HgI_2 - Hg^{2+} + 2Ag^+ = Ag_2HgI_4$

Pentru stabilirea mecanismelor reacțiilor de forma (XXXIII, 1—2) ce au loc între oxizi, Bengtson și Jagitsch au elaborat o metodă ingenioasă cunoscută ca „metoda marcării interfețelor" care, spre deosebire de simpla punere în contact a reactanților pastilați, se dovedește adecvată lucrului la temperaturi ridicate pentru care viteza de reacție are încă valori relativ reduse. Metoda constă în plasarea unor repere inerte din punct de vedere chimic (negru de platină, sîrme subțiri de molibden) între pastilele reactante și observarea poziției acestora, după ce reacția a avut loc. În figura XXXIII—1 se redă principiul metodei pentru reacțiile de formare ale spinelilor[2]).

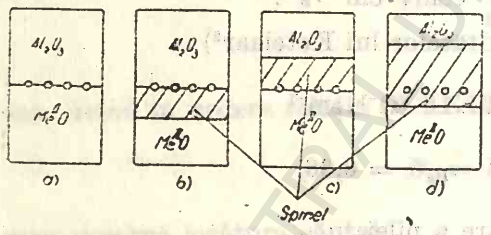


Fig. XXXIII—1. — Schema metodei marcării interfețelor : *a*) în momentul inițial ; *b*) după experiență în ipoteza difuziei ionilor Al^{3+} ; *c*) după experiență, în ipoteza difuziei ionilor Me^{2+} ; *d*) după experiență, în ipoteza difuziei unor cantități echivalente de ioni Al^{3+} și Me^{2+}.

În cazul formării spinelului $ZnAl_2O_4$ din Al_2O_3 și ZnO, reperul de platină a fost găsit în poziția c). Reacția are deci loc preponderent prin difuzia ionilor de zinc și migrarea electronilor prin stratul de spinel. Avînd în vedere posibilitatea separării pastilelor reactanților și a măsurării pierderilor în greutate suferite de acestea, s-au putut evalua parametrii cinetici ai legii parabolice, caracteristici formării spinelului $Zn\,Al_2O_4$. S-a obținut astfel :

$$k_p = 3{,}2 \cdot 10^8\, e^{-\frac{98\,000}{RT}}\ g^2 \cdot cm^{-4} \cdot h^{-1}.$$

Aplicînd metoda marcării interfețelor la studiul formării feritei de zinc din Fe_2O_3 și ZnO, Lindner[3]) a găsit reperul în poziția d) (fig. XXXIII—1),

[1]) K. Hauffe, op.cit., p. 167.
[2]) I.E. Șimanovici, M. M. Pavliucenko, op.cit.
[3]) R. Lindner, *Z.Electrochem.*, **59**, 967 (1955).

raportul între grosimile straturilor de produs al reacției separate de reper fiind egal cu 1 : 3. Rezultate similare au fost obținute de către Carter la studiul formării spinelului $MgAl_2O_4$ din Al_2O_3 și MgO[1]). Datele lui Lindner și Carter sînt compatibile cu următoarea schemă reacțională :

$Me^{II}O$	$Me^{II}Me_2^{III}O_4$	$Me_2^{III}O_3$
difuzia cationică	$\longrightarrow 3\ Me^{2+}$ / $2\ Me^{3+} \longleftarrow$	(XXXIII, 2—26)
reacții de interfață $4\ Me^{II}O - 3\ Me^{2+} + 2\ Me^{3+} \rightarrow Me^{II}Me_2^{III}O_4$		$4\ Me_2^{III}O_3 - 2\ Me^{3+} + 3\ Me^{2+} \rightarrow 3\ Me^{II}Me_2^{III}O_4$

Metoda marcării interfețelor poate fi aplicată și dacă unul dintre reactanții solizi se găsește sub formă de monocristal. Astfel, Carter a studiat formarea feritei de magneziu utilizînd un disc monocristalin, reperul inert fiind constituit de porii din proba de Fe_2O_3. Produsul de reacție rezultat a prezentat două tipuri de structuri, una compactă în partea MgO și una poroasă în partea Fe_2O_3, raportul între cantitățile separate de reperul natural fiind aproximativ egal cu 1 : 3. Formarea feritei de magneziu este de asemenea descrisă în mod satisfăcător prin schema (XXXIII, 2—26), tipică pentru modelul lui Wagner.

Aplicarea metodei marcării interfețelor la studiul formării titanatului de cobalt[2]) în atmosferă de azot,

$$2\ CoO(s) + TiO_2(s) \rightarrow Co_2TiO_4(s) \qquad \text{(XXXIII, 2—27)}$$

a arătat că reperul inert se găsește la mijlocul stratului de produs al reacției. Potrivit acestui rezultat, și în acest caz este valabil mecanismul Wagner de difuzie a cationilor în sens contrar, reacțiile la interfețe fiind :

$$4\ CoO + Ti^{4+} \rightarrow Co_2TiO_4 + 2\ Co^{2+} \qquad \text{(XXXIII, 2—28)}$$

la interfața $CoO|Co_2TiO_4$, și

$$2\ Co^{2+} + 2\ TiO_2 \rightarrow Co_2TiO_4 + Ti^{4+} \qquad \text{(XXXIII, 2—29)}$$

la interfața $TiO_2|Co_2TiO_4$.

Cu ajutorul metodei marcării interfețelor, Schmalzried a arătat că reacția

$$2\ KCl(s) + SrCl_2(s) \rightarrow K_2SrCl_4(s) \qquad \text{(XXXIII, 2—30)}$$

se desfășoară prin intermediul difuziei unilaterale a ionilor K^+, iar reacția :

$$Sb_2S_3(s) + Ag_2S(s) \rightarrow 2\ AgSbS_2(s) \qquad \text{(XXXIII, 2—31)}$$

[1]) R. Carter, *J. Amer.Ceram.Soc.*, *44*, 116 (1961).
[2]) H. Schmalzried, *Z.phys.Chem.*, *N.F.*, 33, 111 (1962).

prin intermediul difuziei ambilor cationi în stratul de produs al reacției[1]).

Pe baza utilizării metodei marcării interfețelor și a altor procedee fizico-chimice la studiul formării unor silicați, zirconați, compuși cu structură spinelică etc., De Keyser a arătat că sensul de difuzie a cationilor este de la oxidul în care metalul are o afinitate mai mică pentru oxigen, la oxidul cu afinitate mai mare pentru oxigen[2]).

Aprecieri critice asupra posibilităților de utilizare a metodei marcării interfețelor, precum și descrierea unor noi variante ale acesteia, se găsesc în lucrarea de sinteză a lui Șimanovici și Pavliucenko[3]).

Cît privește justificarea legii parabolice în cazul reacțiilor de dublu schimb între reactanți ionici solizi, ca, de exemplu, reacția (XXXIII, 1—5), pentru a ne menține în cadrul unei lucrări de inițiere, recomandăm cititorilor interesați articolele și monografiile consacrate acestei probleme[4]).

3. CINETICA REACȚIILOR DINTRE CORPURILE SOLIDE ÎN AMESTECURI DE PULBERI

Materialul experimental referitor la cinetica reacțiilor dintre amestecuri de corpuri solide în pulberi cuprinde nu numai reacții de forma (XXXIII, 1—1), ci și reacții în care se degajă gaze ca, de exemplu[5]),

$$BaCO_3(s) + SiO_2(s) \rightarrow BaSiO_3(s) + CO_2(g) \qquad \text{(XXXIII, 3—1)}$$

Spre deosebire de reacțiile între reactanții pastilați sau sub formă de monocristale, reacțiile în amestecuri de pulberi pot fi limitate de formarea germenilor cristalini, de reacțiile la interfețe sau de difuzia superficială. Chemosorbția gazelor în contact cu amestecul de pulberi poate să modifice sensibil viteza de reacție prin modificarea concentrației defectelor din stratul superficial al granulelor cristaline. Acest efect neglijabil în cazul reacțiilor dintre monocristale sau pastile devine important în cazul pulberilor la care, din cauza dispersiei înaintate, un număr important de ioni se găsesc la suprafața granulelor cristaline. Astfel, se cunoaște că formarea feritei de nichel din NiO și Fe_2O_3 decurge cu viteze mult mai mari în prezența bioxidului de carbon, a oxigenului și a vaporilor de apă decît în vid[6]).

Studiul cinetic al reacțiilor ce se desfășoară în amestecuri de pulberi pune problema sistematizării și încadrării datelor experimentale cu ajutorul unor ecuații cinetice cît mai adecvate particularităților sistemelor studiate. În cele ce urmează, vom prezenta cîteva elemente de cinetică for-

---

[1]) H. Schmalzried, *Angew.Chem.*, **75**, 353 (1963); *Z.phys.Chem., N.F.*, **33**, 129 (1962).

[2]) W. L. De Keyser, „Science of Ceramics", vol. II, London, 1963, p. 243; *Bull Soc. Franc.Céramique*, **62**, 19 (1964); „Proc. 8-th. Conf. Silic. Ind. Siliconf", 1965, Budapest, 1966, p. 133, citat în E. Șimanovici, M. M. Pavliucenko, op.cit.

[3]) E. Șimanovici, M. M. Pavliucenko, op.cit.

[4]) K. Hauffe, op.cit., p. 199—213.
W. Jost, „Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen", Dresden, 1937, p. 180.
C. Wagner, *Z.anorg.Chem.*, **236** 320 (1938).

[5]) W. Jander, *Z.anorg. Chem.*, **163** 1 (1927).

[6]) H. Forestier, J. Longuett, *Compt.rend.*, **216**, 562 (1943).
H. Forestier, J. P. Kiehl, *Compt.rend.*, **229**, 47 (1949); *J.Chim.phys.*, **47**, 165 (1950); *Compt.rend.*, **230** 2288 (1950).

mală a acestor reacții, pe baza unor modele ce și-au găsit aplicații în descrierea a numeroase sisteme reactante.

Modelul Jander[1]). Acest model reprezintă o transpunere a modelului difuzional pentru reacțiile ce au loc în amestecuri de pulberi. Se admite că granulele presupuse sferice ale unuia din reactanți, B, se acoperă

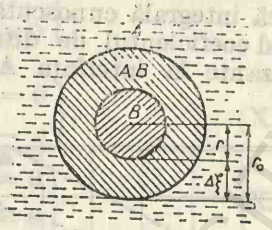


Fig. XXXIII — 2. — Schema modelului Jander.

cu celălalt reactant, A (fig. XXXIII—2), și că viteza de reacție este limitată de viteza de difuzie a corpusculelor (ionilor, atomilor) din reactantul A prin stratul de produs al reacției AB. Presupunînd că reacția are loc pe întreaga suprafață a reactantului B, valorile concentrației componentei difuzante la interfețele B|AB și AB|A sînt constante, reactanții nu formează soluții solide și volumele echivalente ale reactantului B și produsului de reacție sînt egale, — ecuația cinetică a reacției poate fi stabilită cu ușurință. Într-adevăr, pornind de la legea parabolică ce descrie evoluția în timp a grosimii stratului de produs al reacției:

$$\Delta\xi^2 = kt\,, \qquad \text{(XXXIII, 3—2)}$$

și ținînd seama că, după cum se vede din figura XXXIII—2,

$$\frac{\Delta\xi}{r_0} = \frac{r_0 - r}{r_0} = 1 - \frac{r}{r_0}\,, \qquad \text{(XXXIII, 3—3)}$$

r_0 fiind raza inițială a granulei B și:

$$\alpha = \frac{\dfrac{4\pi r_0^3}{3} - \dfrac{4\pi r^3}{3}}{\dfrac{4\pi r_0^3}{3}} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3\,, \qquad \text{(XXXIII, 3—4)}$$

se obțin succesiv relațiile:

$$\frac{r}{r_0} = (1 - \alpha)^{1/3} \qquad \text{(XXXIII, 3—5)}$$

și

$$\frac{\Delta\xi}{r_0} = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}\,. \qquad \text{(XXXIII, 3—6)}$$

---

[1]) W. JANDER, *Z.anorg.Chem.*, **163**, 1 (1927).

Ținînd seama de acest rezultat, legea parabolică (XXXIII, 3—2) poate fi retranscrisă în forma:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = \frac{k\,t}{r_0^2}\,, \qquad \text{(XXXIII, 3—7)}$$

ecuație cinetică integrală cunoscută ca *ecuația lui Jander*, unde $k \propto D C_0$, D și C_0 fiind coeficientul de difuzie și, respectiv, concentrația componentei difuzante la interfața AB|A. După cum rezultă din figura

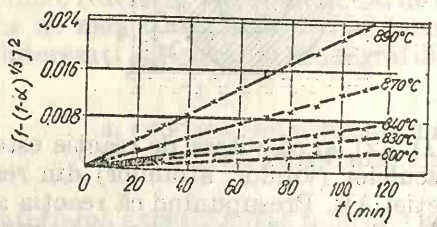


Fig. XXXIII — 3. — Verificarea ecuației lui Jander pentru reacția (XXXIII,3—1).

XXXIII—3, datele cinetice referitoare la reacția (XXXIII, 3—1) verifică bine ecuația (XXXIII, 3—7).

O ecuație similară cu (XXXIII, 3—7) a fost obținută de către Kröger și Ziegler în ipoteza că, datorită compactizării în timp a produsului de reacție, difuzivitatea D variază invers proporțional cu timpul. Aceasta are forma[1]:

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = \frac{k \ln t}{r_0^2}\,. \qquad \text{(XXXIII, 3—8)}$$

Avînd în vedere că aplicarea legii parabolice pentru descrierea evoluției în timp a unor granule cristaline presupuse sferice reprezintă o aproximație relativ grosieră, Ghinstling și Brounștein au renunțat la utilizarea relației (XXXIII, 3—2) și au stabilit o ecuație cinetică mai riguroasă. Pentru deducerea acesteia, ne vom folosi de schema prezentată în figura

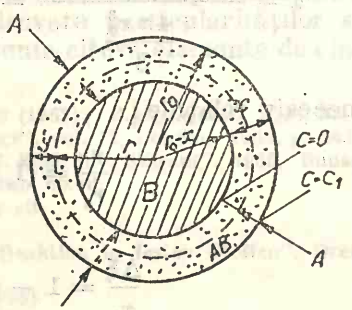


Fig. XXXIII—4. — Schiță ajutătoare pentru stabilirea ecuației lui Ghinstling și Brounștein.

[1] C. Kröger, G. Ziegler, *Glastech. Ber.*, 26, 346 (1953); 27, 199 (1954).

XXXIII—4 [1]). Condițiile la limită și condițiile inițiale ale problemei de difuzie cu simetrie sferică ce urmează a fi rezolvată sînt:

$$\left.\begin{aligned} C(r) &= C_1 \\ r &= r_0 \\ t &> 0 \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXXIII, 3—9)}$$

$$\left.\begin{aligned} C(r) &= 0 \\ r &= r_0 - x \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXXIII, 3—10)}$$

$$\left.\begin{aligned} x &= 0 \\ t &= 0 \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(XXXIII, 3—11)}$$

Din prima lege a lui Fick [2]), se poate stabili cu ușurință următoarea ecuație de evoluție în timp a grosimii stratului de produs al reacției:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\eta}\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right) r = r_0 - x, \qquad \text{(XXXIII, 3—12)}$$

unde

$$\eta = \frac{\rho_{AB}}{M_{AB}}\nu,$$

ρ_{AB} și M_{AB} fiind densitatea și masa moleculară a produsului de reacție, iar ν numărul de moli din reactantul A ce reacționează cu un mol din reactantul B. Dacă difuzia este nestațională (pentru o anumită valoare a grosimii x, într-o secțiune a stratului de produs al reacției, cantitatea din reactantul A ce difuzează în unitatea de timp variază), Ghinstling și Brounștein au arătat că problema admite aceeași soluție ca și în cazul difuziei staționare, concentrația componentei difuzante la interfața A|AB avînd valoarea C_1' în loc de C_1 [3]). Pentru o anumită valoare x a grosimii stratului de produs al reacției și pentru r variabil, din prima lege a lui Fick se obține:

$$\mu(x) = D\,4\pi\,r^2\,\frac{\partial C}{\partial r}, \qquad \text{(XXXIII, 3—13)}$$

$\mu(x)$ fiind cantitatea din reactantul A care difuzează în unitatea de timp printr-o secțiune dată a stratului de produs al reacției. Prin integrare, între $r = r_0 - x$ și $r = r_0$, din (XXXIII, 3—13) se obține:

$$C_1' = -\frac{\mu(x)}{4\pi D}\,\frac{1}{r}\Bigg|_{r_0-x}^{r_0} = \frac{\mu(x)}{4\pi D}\,\frac{x}{(r_0-x)}$$

[1]) P. P. Budnikov, A. M. Ghinstling, „Reakții v smesiah tverdih vescestv", Moskva, 1961, p. 204.
[2]) Vol. II, 1, p. 93.
[3]) A. M. Ghinstling, B. I. Brounștein, *Zhur.priklad.Khim.*, 23, 1249 (1950).

sau

$$\mu(x) = \frac{C_1' \, r_0 \, (r_0 - x) \, 4\pi \, D}{x} \,. \qquad \text{(XXXIII, 3—14)}$$

Din ecuația (XXXIII, 3—13), ținînd seama de (XXXIII, 3—14), rezultă:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{C_1' r_0 (r_0 - x)}{x r^2} \,. \qquad \text{(XXXIII, 3—15)}$$

Ecuația (XXXIII, 3—12) cu $\frac{\partial C}{\partial r}$ dat de (XXXIII, 3—15), se transcrie în forma:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k' \frac{r_0}{x(r_0 - x)} \,, \qquad \text{(XXXIII, 3—16)}$$

în care:

$$k' = \frac{D}{\eta} C_1' .$$

Prin integrarea ecuației (XXXIII, 3—16), ținînd seama de condiția inițială (XXXIII, 3—11), se obține:

$$x^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{x}{r_0} \right) = 2k't, \qquad \text{(XXXIII, 3—17)}$$

ecuație care, ținînd seama de relația (XXXIII, 3—6), cu $\Delta\xi = x$ ia forma finală a ecuației lui Ghinstling și Brounștein:

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_1 t, \qquad \text{(XXXIII, 3—18)}$$

unde

$$k_1 = \frac{2k'}{r_0^2} .$$

Ecuația lui Ghinstling și Brounștein descrie în mod satisfăcător datele cinetice referitoare la o serie de reacții în amestecuri de pulberi. Pentru exemplificare, redăm în figura XXXIII—5 datele cinetice referitoare la reacția dintre MoO_3 și $CaCO_3$, în coordonatele $J(\alpha) = 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$, t[1]). Ținînd seama de faptul că volumul echivalent al produsului de reacție AB este, pentru majoritatea reacțiilor în amestecuri de

[1]) P. P. Budnikov, A. M. Ghinstling, op. cit., p. 213.

pulberi solide, superior volumului echivalent al reactantului B, Valensi și Carter au dedus următoarea ecuație cinetică[1]):

$$\frac{z}{z-1} - (1-\alpha)^{2/3} - \frac{[1+\alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = k_2 t, \quad \text{(XXXIII, 3—19)}$$

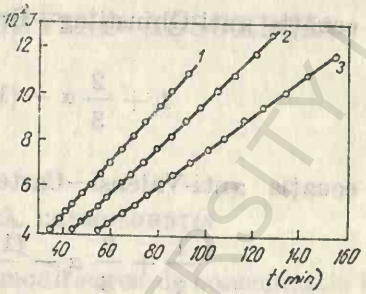


Fig. XXXIII — 5. — Cinetica reacției unui amestec echimolecular de MoO_3 și $CaCO_3$, dimensiunea liniară a granulelor de MoO_3 fiind $r_{MoO_3} = 0{,}036$ mm.
1) $r_{CaCO_3}=0{,}13$ mm ; $t=600°C$.
2) $r_{CaCO_3}=0{,}15$ mm ; $t=600°C$.
3) $r_{CaCO_3}=0{,}13$ mm ; $t=580°C$.

în care z reprezintă raportul dintre volumele echivalente ale corpurilor AB și B. Problema efectului diferenței de volume echivalente a fost reluată ulterior în lucrările datorate lui Schwab și Gerlach[2]). Ecuații cinetice similare cu (XXXIII, 3—19) în care se ia în considerare efectul diferenței de volume echivalente, au fost deduse și în unele lucrări mai recente [3,4]).

O altă ecuație cinetică utilizată pentru descrierea evoluției în timp a reacțiilor dintre corpuri solide în amestecuri de pulberi, a fost stabilită de către Dünwald și Wagner[5]), iar ulterior, de către Serin și Ellikson[6]). Aceasta are forma:

$$1-\alpha = \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\, e^{-\frac{n^2\pi^2 Dt}{r_0^2}}, \quad \text{(XXXIII, 3—20)}$$

unde n reprezintă un număr întreg, iar r_0 are semnificația ce rezultă din figura XXXIII—2. Datele cinetice referitoare la reacția (XXXIII, 3—1) sînt descrise în mod satisfăcător și de ecuația (XXXIII, 3—20).

Modelul anti-Jander. Potrivit acestui model, desfășurarea reacțiilor dintre corpuri solide în amestec de pulberi, este condiționată de difuzia unilaterală a corpusculelor din reactantul B prin stratul de produs al reacției AB către interfața externă AB|A, unde are loc creșterea stratului de produs al reacției. Menținînd în rest ipotezele ce au stat

---

[1]) G. Valensi, *Compt. rend.*, 202, 309 (1936).
R. Carter, *J. Chem. Phys.* 34, 2010 (1961).
[2]) G.M. Schwab, G. Gerlach, *Z. phys. Chem. (N.F.)*, 56,121 (1967).
[3]) G. M. Schwab, G. Gerlach, *Z.phys.Chem., (N.F.)*, 56, 121 (1967).
[4]) D. Cismaru, C. Radovici, *Rev.Roumaine Chim.*, 17, 69 (1972).
[5]) H. Dünwald, C. Wagner, *Z.phys.Chem.*, B24, 53 (1934).
[6]) B. Serin, R. T. Ellikson, *J.Chem.Phys.*, 9, 742 (1941).

la baza deducerii ecuațiilor Jander, Ghinstling și Brounștein, Valensi și Carter, se obțin următoarele ecuații cinetice[1]):

— ecuația anti-Jander:

$$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2 = k_3 t, \qquad \text{(XXXIII, 3—21)}$$

— ecuația anti-Ghinstling—Brounștein:

$$1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^{2/3} = k_4 t, \qquad \text{(XXXIII, 3—22)}$$

— ecuația anti-Valensi—Carter:

$$\frac{1}{z} + \frac{2}{3}\alpha - \frac{(1 + \alpha z)^{2/3}}{z} = k_5 t. \qquad \text{(XXXIII, 3—23)}$$

Modelul Wagner. Modelul lui Wagner, prezentat în paragraful anterior, elaborat pentru reacții ce se desfășoară între substanțe sub formă de pastile presate sau monocristale, bazat pe difuzia în sens contrar a ambilor cationi, a fost extins și pentru descrierea reacțiilor în pulberi. Întrucît analiza detaliată a complicatelor ecuații cinetice care se obțin în asemenea condiții depășește nivelul acestei lucrări introductive, trimitem pe cititorii interesați la lucrările consacrate special acestei probleme[2]).

Dintre reacțiile în sisteme solid-lichid, neexpuse în această secțiune, amintim doar reacțiile de oxidare a metalelor cu sulf lichid[3]) similare din punct de vedere cinetic cu reacțiile de oxidare a metalelor de către oxigenul gazos și dizolvarea metalelor în acizi ce urmează a fi prezentată ulterior, într-o lucrare consacrată fenomenelor de coroziune.

---

[1]) P. Barret, *Compt.rend.*, **C266**, 742 (1968).
W. Komatsu, T. Uemura, *Z.phys.Chem.*, (*N.F.*), **72**, 59 (1970).
I. F. Kononiuk, *Zhur.fiz.Khim.*, **47**, 526 (1973);
„Gheteroghenniie himiceskie reakții i reakționnaia sposobnosti", Minsk, 1945, p. 93.

[2]) W. Komatsu, T. Uemura, op.cit.
C. Mathiron, J. Colson, *Compt.rend.*, **C 266**, 1192 (1968).
I. F. Kononiuk, *Zhur.fiz.Khim.*, **47**, 2640 (1973).

[3]) C. Wagner, *Z.phys.Chem.*, **21 B**, 25 (1933).

Secțiunea a V-a

ADSORBȚIA, CATALIZA ETEROGENĂ ȘI CINETICA REACȚIILOR CATALITICE ETEROGENE

Capitolul XXXIV

GENERALITĂȚI PRIVIND ADSORBȚIA

1. ADSORBȚIA FIZICĂ. CHEMOSORBȚIA

Prin adsorbție se înțelege în general modificarea de concentrație la limita de separare între două faze. Fenomenul de adsorbție intervine cu ponderi diferite în numeroasele ramuri ale științei și tehnicii ca electronica, coroziunea, fizica vidului înalt și ultraînalt, cosmonautica etc. Între complexele procese catalitice eterogene și fenomenele de adsorbție se poate evidenția cea mai apropiată și directă legătură. Aceasta rezultă din faptul îndeobște cunoscut, potrivit căruia, în cadrul unui proces catalitic eterogen, cel puțin unul din reactanți se găsește în fază adsorbită. Adsorbția precede actul catalitic eterogen iar, în unele cazuri, constituie chiar etapa limitativă a acestuia. Pentru rezolvarea problemelor de cataliză eterogenă interesează în special adsorbția gazelor pe suprafețe solide, fenomen la care vom limita în continuare considerațiile noastre.

După natura interacțiilor care se manifestă între suprafața corpului solid care adsoarbe (adsorbentului) și moleculele gazului care se adsoarbe (adsorbatului sau adsorbitului), distingem:

a) adsorbția fizică, ce se realizează prin intermediul unor interacții de tip van der Waals,

b) chemosorbția, mijlocită de interacții chimice propriu-zise. Chemosorbția cuprinde de fapt două categorii de fenomene, și anume:

— chemosorbția lentă activată,

— chemosorbția rapidă neactivată sau slab activată.

Deși nu există o delimitare netă între adsorbția fizică și chemosorbție, putem distinge între aceste fenomene pe baza unor criterii, pe care le prezentăm parțial în cele ce urmează[1,2]).

1) Adsorbția fizică are loc la temperaturi joase, mai exact la temperaturi inferioare sau situate în jurul punctului de fierbere al adsorbatului, iar cantitatea de substanță adsorbită scade cu creșterea temperaturii[3]). Cît privește chemosorbția, aceasta este avantajată de creșterea temperaturii. De menționat posibilitatea ca în diferite domenii de temperatură să existe diferite specii chemosorbite.

---

[1]) J. E. Germain, „Catalyse Hétérogène", Paris, 1959, p. 47.

[2]) S. Z. Roghinski, *Problemî Kineliki i Kataliza*, 14, 5 (1970).

[3]) B. M. W. Trapnell, „Hemosorbția", traducere din l. engleză, Moskva, 1958, p. 70.

2) Efectele termice care însoțesc chemosorbția au valori ce corespund cu cele ale reacțiilor chimice, de ordinul zecilor de kcal/mol, pe cînd efectele termice ale adsorbției fizice au valori ce se situează într-un interval cuprins între fracțiuni de kilocalorii și maximum zece kilocalorii.

3) Date fiind distanțele mici la care acționează forțele chimice, în cazul chemosorbției, saturarea se atinge la acoperirea suprafeței cu un strat monomolecular. În cazul adsorbției fizice, această restricție nu există, astfel încît se pot obține straturi polimoleculare suprapuse.

4) Proprietățile adsorbentului care depind de concentrația purtătorilor de sarcină, cum ar fi conductibilitatea electrică[1]), tensiunea Hall [2]), forța termoelectromotoare [3]) sau magnetismul[4]), se modifică în urma chemosorbției. În cazul adsorbției fizice, asemenea modificări nu pot fi puse în evidență. Aceste modificări se datorează cu precădere modificării numărului purtătorilor de sarcină ai adsorbentului în urma angajării suprafeței acestuia în legăturile chimice de chemosorbție.

5) Studiul modificării lucrului de extracție al electronului din adsorbent în urma adsorbției permite de asemenea o distincție între adsorbția fizică și chemosorbție; în cazul chemosorbției, măsurătorile de variație a lucrului de extracție permit chiar stabilirea tipului de legătură ce se instituie între adsorbent și adsorbit[5]).

6) Adsorbția determină modificarea însușirilor spectrale ale moleculelor adsorbite, cît și ale adsorbentului[6]). În cazul adsorbției fizice se observă doar deplasări ale frecvențelor moleculelor în raport cu starea neadsorbită (efect surfatocrom), pe cînd în cazul chemosorbției apar benzi noi.

7) Dacă adsorbția fizică nu necesită energie de activare și se desfășoară avînd viteză comparabilă cu viteza de impact molecular, procesele

---

[1]) R. Suhrman, *Adv.Catalysis*, **7**, 303 (1955); S. W. Weller, S. E. Voltz, ibidem, **9**, 215 (1957).
K. Hauffe, J. Block, *Z.phys.Chem.*, **196**, 438 (1951).
I. G. Murgulescu, N. Ionescu, *Rev.Roumaine Chim.*, **11**, 1035, 1267(1966); **13**, 1533 (1968).
E. Segal, Mihaela Teodorescu, *Rev.Roumaine Chim.*, **12**, 75 (1967); **13**, 1449 (1968).

[2]) Z. Bastl, I. Adamek, V. Ponec, *Problemî kinetiki i kataliza*, **14**, 88 (1970).
I. G. Murgulescu, Gerda Comșa, *Rev.Roumaine Chim.*, **11**, 1253 (1966); **12**, 1171 (1967); **13**, 1269 (1968).

[3]) H. Clark, D. J. Berets, *Adv.Catalysis*, **9**, 204 (1957).
D. Cismaru, E. Segal, Sanda Fătu, *Rev.Roumaine Chim.*, **15**, 161 (1970); **16**, 1655, 1683 (1971).

[4]) P. W. Selwood, „Chemisorption and Magnetisation", New York, San Francisco, London, 1975.
T. Chirulescu, E. Segal, *Rev.Roumaine Chim.*, **12**, 1295 (1967); **13**, 1577 (1968).

[5]) R. V. Culver, F. C. Tompkins, *Adv. Catalysis*, **11**, 67 (1959).
P. M. Gundry, F. C. Tompkins, în „Experimental Methods in Catalytic Research", editată de R. B. Anderson, New York, London, 1968, p. 100.
I. G. Murgulescu și M. Vass, *Rev.Roumaine Chim.*, **11**, 299 (1966); **13**, 373, 1521 (1968).

[6]) R. P. Eischens, W. A. Pliskin, *Adv.Catalysis*, **10**, 1 (1958). A. N. Terenin, *Problemî kinetiki i kataliza*, **12**, 27 (1968). H. P. Leftin, M. C. Hobson, Jr, „Kataliz. Fiziko himia gheteroghennogo kataliza", Moskva, 1967, p. 7.
R. J. Kokes, în „Experimental Methods in Catalytic Research", editată de R. B. Anderson, New York, London, 1968, p. 436.
V. I. Klividze, V. F. Kiselev, *Problemî kinetiki i kataliza*, **12**, 302 (1968).
A. N. Karasev, L. P. Polak, E. V. Slihter, ibidem, **12**, 297 (1968).

de chemosorbție lentă necesită energii de activare ale căror valori sînt comparabile cu cele corespunzătoare energiilor de activare ale reacțiilor chimice propriu-zise.

8) Adsorbția fizică este reversibilă pe cînd chemosorbția rapidă neactivată este ireversibilă. În cazul cînd energia legăturii adsorbatului cu suprafața are valori mari, procesul de chemosorbție devine ireversibil. La ridicarea temperaturii, nu se mai desorb substanțele adsorbite, ci altele noi. Se cunoaște, de exemplu, că în urma adsorbției oxidului de carbon pe oxizi, în produșii de desorbție se identifică bioxidul de carbon[1]). Cercetări privind chemosorbția unor gaze pe suprafețe purificate în ultravacuum au arătat că acest fenomen are loc în unele cazuri instantaneu. Fenomenele nu necesită energie de activare, dar nu pot fi considerate ca adsorbție fizică, date fiind valorile mari ale căldurii de adsorbție. Pe baza celor arătate, considerăm că, spre deosebire de chemosorbția lentă activată care este reversibilă, chemosorbția rapidă neactivată se caracterizează prin ireversibilitate.

9) În ultimii ani, chimia suprafețelor beneficiază de unele tehnici experimentale deosebit de eficiente pentru caracterizarea stării de adsorbție a corpusculelor pe suprafețe solide tratate în vid ultraînalt. Acestea sînt microscopia de emisie în cîmp [2]), microscopia ionică de cîmp [3]), difracția electronilor lenți (LEED)[4]), spectroscopia de electroni Auger[5]), spectroscopia electronică pentru analiza chimică (ESCA)[6]) și desorbția rapidă (flash desorbtion)[7]).

Deosebirea dintre adsorbția fizică, chemosorbția neactivată și chemosorbția activată, poate fi înțeleasă cu ușurință din examinarea curbelor de energie potențială corespunzătoare acestor fenomene[8]). În figura XXXIV—1, sînt redate două asemenea curbe pentru adsorbția fizică

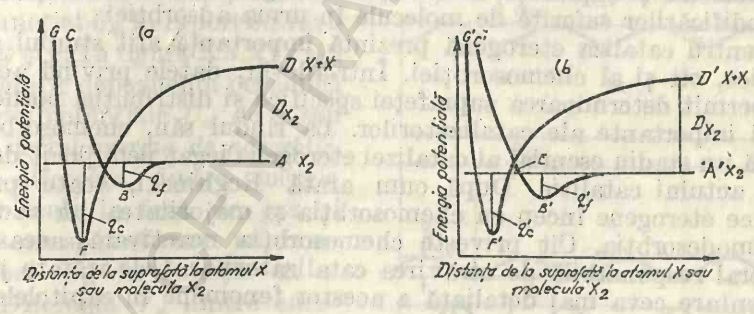


Fig. XXXIV—1. — Curbele de energie potențială pentru chemosorbția neactivată (*a*) și activată (*b*) a unei molecule.

---

[1]) B. M. W. Trapnell, op.cit., p.100.

[2]) G. Ehrlich, *Adv.Catalysis*, **14**, 255 (1963); M. I. Vass, Cr. Conțescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **20**, 1253 (1975).

[3]) E. W. Muller, *Z.Physik*, **131**, 136 (1951).

[4]) G. A. Somorjai, H. H. Farrell, *Advan.Chem.Phys.*, **20**, 215 (1970).

[5]) N. J. Taylor, *Journal.Vac.Sci.Techn.*, **6**, 241 (1969).

[6]) K. Siegbahn et al., *Ann.Phys.*, **3**, 281 (1968).

[7]) G. Ehrlich, T. W. Hickmott, *Nature*, **177**, 1045 (1956).

[8]) J. E. Lennard-Jones, *Trans.Faraday Soc.*, **28**, 333 (1932).

și chemosorbția disociativă (atomică) a moleculei biatomice X_2. Curbele ABC și $A'B'C'$ corespund adsorbției fizice a moleculei, iar curbele DFG și $D'F'G'$ redau adsorbția sa disociativă[1]). Evident, segmentul D_{X_2} reprezintă energia de disociere a moleculei. Adsorbția acesteia este redată cu ajutorul curbelor îngroșate ce prezintă minimele B și F, respectiv B' și F'. Segmentele q_f și q'_f sînt egale cu valorile căldurii de adsorbție fizică, iar segmentele q_c și q'_c redau valorile căldurii de chemosorbție. Deosebirea dintre curbele (XXXIV—1*a*) și (XXXIV—1*b*) constă în aceea că prima curbă redă chemosorbția neactivată iar a doua, chemosorbția activată. Într-adevăr, în cazul redat în figura (XXXIV—1*a*), apropierea moleculei X_2 de suprafață și trecerea sa din starea corespunzătoare adsorbției fizice în cea corespunzătoare chemosorbției, nu necesită energii superioare energiei moleculei în stare neadsorbită, pe cînd în cazul redat în figura (XXXIV—1*b*), trecerea moleculei din starea de adsorbție fizică în starea de chemosorbție necesită o energie de activare E. Analiza curbelor de energie potențială redate în figura XXXIV—1, ne mai permite să considerăm că diferența dintre adsorbția fizică și chemosorbție se mnifestă în valori diferite ale efectelor termice și distanțelor de echilibru ce corespund acestor fenomene.

Criteriile prezentate de diferențiere a adsorbției fizice și chemosorbției trebuie să fie aplicate cu prudență și discernămînt pentru a nu ajunge la concluzii eronate. Menționăm pentru ilustrarea celor afirmate, faptul că adsorbția fizică pe adsorbenți poroși decurge cu viteză relativ redusă, fiind limitată de difuzia Knudsen[2]). Ținînd seama de cele arătate, pentru a putea distinge între adsorbția fizică și chemosorbție, precum și între diferitele tipuri de chemosorbție, Roghinski[3]) propune înlocuirea criteriilor fenomenologice prezentate cu criterii obiective, bazate pe natura forțelor ce se exercită între molecule și suprafețe, a caracterului legăturii cu suprafața, precum și a modificărilor suferite de molecule în urma adsorbției.

Pentru cataliza eterogenă prezintă importanță atît studiul adsorbției fizice, cît și al chemosorbției. Într-adevăr, datele privind adsorbția fizică permit determinarea suprafeței specifice și distribuției porilor, proprietăți importante ale catalizatorilor. La rîndul său, chemosorbția reprezintă un stadiu esențial al catalizei eterogene legat nemijlocit de mecanismul actului catalitic. După cum arată Roghinski, toate procesele catalitice eterogene încep cu chemosorbția și majoritatea lor se termină cu chemodesorbția. Cît privește chemosorbția neactivată, aceasta este în general responsabilă de otrăvirea catalizatorilor. Cele arătate justifică o prezentare ceva mai detaliată a acestor fenomene în capitolele următoare.

2. ALTE CLASIFICĂRI ALE FENOMENELOR DE ADSORBȚIE

În afară de clasificarea fenomenelor de adsorbție în adsorbția fizică și chemosorbție, și-au dovedit utilitatea și alte clasificări. După numărul

[1]) P. G. Ashmore, „Kataliz i inghibirovanie himiceskih reakții", traducere din l. engleză Moskva, 1966, p. 118.
[2]) Vol. II, 1, p. 113.
[3]) S. Z. Roghinski, op.cit.

de straturi moleculare ce acoperă suprafața, distingem: adsorbția în *monostrat* (strat monomolecular) și *adsorbția în multistrat.*

Această clasificare trebuie de asemenea considerată cu discernămînt, întrucît formarea multistratului poate să înceapă înainte de completarea monostratului[1]).

Potrivit unei alte clasificări după gradul de localizare a corpusculelor adsorbite pe centrii suprafeței, deosebim: *adsorbția localizată* și *adsorbția nelocalizată*[1]). Adsorbția localizată se realizează prin reținerea moleculelor adsorbatului în anumite poziții (centri) de energie potențială minimă ale sistemului adsorbat-adsorbent. Pentru a caracteriza mai îndeaproape adsorbția localizată, să considerăm energia potențială de interacție dintre o moleculă de gaz și sistemul de atomi ai adsorbentului solid. Fie $U(x, y, z)$ această energie, în care coordonatele x și y sînt considerate în planul suprafeței adsorbentului, iar coordonata z este îndreptată perpendicular pe suprafață. Funcția $U(z)_{x,y=\text{const.}}$ are forma unei curbe cu minim de tip Lennard-Jones. Fie $U_m(x, y)$ energia potențială corespunzătoare acestui minim. Dispunerea periodică a atomilor în planul XOY al suprafeței determină periodicitatea funcției U_m în raport cu variabilele x și y. În figura XXXIV—2 se redă grafic dependența periodică a energiei potențiale U_m de x sau y. Vom defini *energia de adsorbție*, U_a, ca diferența dintre energia unei molecule în fază de gaz și energia corespunzătoare minimului curbei U_m în funcție de x sau y. Diferența V_a dintre energiile corespunzătoare maximului și minimului aceleiași curbe se definește ca *energia de difuzie superficială*. Cazul reprezentat în figura XXXIV—2 *a* redă situația în care atît energia de adsorbție, cît și energia de difuzie superfi-

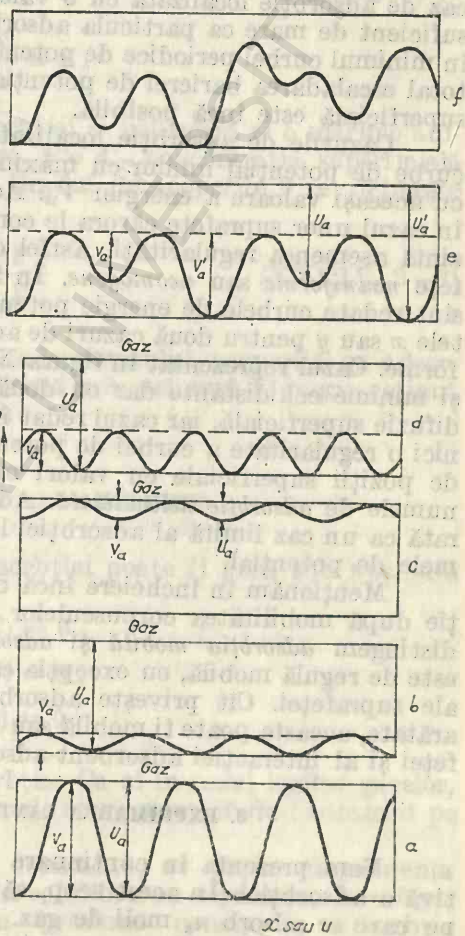


Fig. XXXIV—2. — Curbe de energie potențială pentru adsorbția localizată pe suprafețe uniforme și neuniforme.

[1]) A. Clark, „The Theory of Adsorption and Catalysis", New York, London, 1970, p. 17.

cială, au valori superioare energiei termice a moleculei (U_a, $V_a \gg kT$), adică situația în care moleculele sînt puternic reținute, sistemul adsorbent-adsorbat avînd o valoare a energiei situată în minimul curbei periodice de potențial, fără șanse de escaladare a barierei, deci fără difuzie laterală. În figura XXXIV—2 *b* se redă cazul de adsorbție localizată pentru care $U_a \gg kT$ și $V_a \simeq kT$. Analiza curbei de potențial din figura XXXIV—2 *b* arată că o adsorbție puternică este compatibilă cu difuzie superficială a moleculelor adsorbite. Valori importante ale difuziei superficiale se realizează și pentru U_a, $V_a \simeq kT$, situație redată în figura XXXIV—2 *c*. În figura XXXIV—2 *d* este reprezentată o curbă corespunzătoare unui caz de adsorbție localizată cu o valoare a energiei de difuzie superficială suficient de mare ca particula adsorbită să fie reținută un carecare timp în minimul curbei periodice de potențial, dar insuficientă pentru a preveni total escaladarea barierei de potențial de înălțime V_a, astfel încît difuzia superficială este încă posibilă.

Cazurile de adsorbție localizată analizate pînă acum corespund la curbe de potențial minim cu maxime și minime echidistante, precum și cu aceeași valoare a energiei V_a. Adsorbția localizată se poate realiza și în cazul unor suprafețe cărora le corespund curbe de potențial ce nu prezintă asemenea regularități. Astfel de suprafețe poartă numele de suprafețe *neuniforme* sau *neomogene*. În figurile XXXIV—2 *e* și XXXIV—2 *f* sînt redate curbele de energie potențială minimă în funcție de coordonatele x sau y pentru două cazuri de adsorbție localizată pe suprafețe neuniforme. Cazul reprezentat în figura XXXIV—2 *e* corespunde unor maxime și minime echidistante dar cu două valori ale energiilor de adsorbție și difuzie superficială, iar cazul redat în figura XXXIV—2 *f* nu mai prezintă nici o regularitate a curbei de potențial minim. Adsorbția necondiționată de poziții superficiale cu valori minime ale energiei potențiale poartă numele de *adsorbție nelocalizată*. Adsorbția nelocalizată poate fi considerată ca un caz limită al adsorbției localizate cu distanța nulă între minimele de potențial.

Menționăm în încheiere încă o clasificare a fenomenelor de adsorbție după mobilitatea corpusculelor adsorbite. Potrivit acestei clasificări, distingem *adsorbția mobilă* și *adsorbția imobilă*. Adsorbția nelocalizată este de regulă mobilă, cu excepția cazurilor de adsorbție la acoperiri mari ale suprafeței. Cît privește adsorbția localizată, potrivit celor înainte arătate, aceasta poate fi mobilă sau imobilă în funcție de caracterul suprafeței și al interacției adsorbent-adsorbat.

3. EXPRIMAREA CANTITATIVĂ A ADSORBȚIEI

Vom prezenta în continuare cîteva moduri de exprimare cantitativă a adsorbției. În acest scop, să considerăm un adsorbent de masă m pe care se adsorb n_a moli de gaz. *Adsorbția specifică*, χ, se definește ca numărul de moli reținuți pe unitatea de masă a adsorbentului, adică[1])

$$\chi = \frac{n_a}{m}. \qquad \text{(XXXIV, 3—1)}$$

[1]) Erdey-Gruz Tibor, Schay Géza, „Chimie fizică teoretică", II, București, 1958, p. 331.

Cum adsorbția reprezintă un fenomen superficial, o exprimare mai rațională a acestui fenomen se realizează prin raportarea cantității de substanță adsorbită la suprafața totală S a adsorbentului. Se obține în acest fel *concentrația superficială*, Γ, definită prin relația :

$$\Gamma = \frac{n_a}{S} . \qquad \text{(XXXIV, 3—2)}$$

Raportul dintre adsorbția specifică și concentrația superficială reprezintă suprafața, s, ce revine unității de masă a adsorbentului sau *suprafața specifică*

$$\frac{\chi}{\Gamma} = \frac{S}{m} = s .$$

Pentru exprimarea cantitativă a adsorbției se utilizează și o mărime adimensională, numită grad de acoperire. Fie Γ_∞ concentrația superficială ce corespunde saturației suprafeței. Gradul de acoperire θ se definește cu ajutorul relației:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \qquad \text{(XXXIV, 3—3)}$$

și reprezintă fracțiunea din suprafața adsorbentului, acoperită cu adsorbat. În unele cazuri, adsorbția se exprimă prin volumul V de gaz reținut pe unitatea de masă a adsorbentului.

4. ECUAȚII DE STARE ALE ADSORBȚIEI

Ecuația generală de stare a adsorbției poate fi pusă sub una din formele :

$$F(\chi, p, T) = 0 ,$$

$$\Phi(\Gamma, p, T) = 0 ,$$

$$\psi(\theta, p, T) = 0 ,$$

după modul în care se exprimă adsorbția. Ca și în cazul legilor gazelor, se pot obține relații între doi parametri de stare menținîndu-l constant pe cel de-al treilea.

Astfel, menținînd temperatura constantă, se obține dependența dintre adsorbție și presiunea gazului în echilibru cu suprafața, $\theta = \theta(p)$, denumită *izotermă de adsorbție*. La presiune constantă, adsorbția depinde de temperatură. Funcțiile $\theta = \theta(T)$ ce se obțin în asemenea condiții poartă numele de *izobare de adsorbție*. În fine menținînd constantă cantitatea de substanță adsorbită se obține dependența $p=p(T)$ denumită *izosteră de adsorbție*. Dacă izotermele și izobarele de adsorbție pot fi obținute pe cale experimentală, izosterele de adsorbție se obțin indirect din izoterme și izobare.

Capitolul XXXV

IZOTERME DE ADSORBȚIE PE SUPRAFEȚE OMOGENE FĂRĂ INTERACȚII LATERALE

Multitudinea formelor de dependență $\theta = \theta(p)$ sau $V = V(p)$ poate fi redusă la următoarele cinci tipuri principale de izoterme (fig. XXXV—1)[1]:

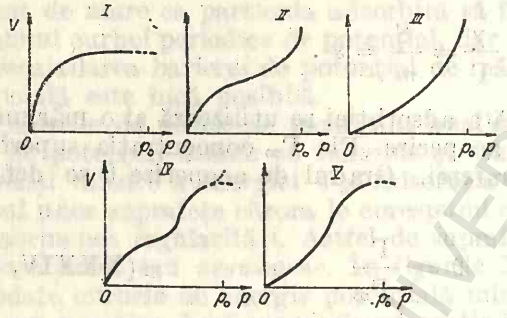


Fig. XXXV—1. — Forme ale izotermelor de adsorbție.

Dintre acestea, izotermele de tip I, cunoscute ca izoterme de tip Langmuir, caracteristice adsorbenților neporoși sau cu micropori avînd diametrul sub 25 Å, prezintă următoarele particularități: a) sînt singurele izoterme ce pot fi obținute atît sub temperatura critică a adsorbatului, cît și deasupra acesteia[2]; b) corespund atît adsorbției fizice, cît și chemosorbției; c) valoarea de saturație a adsorbției corespunde cu formarea unui strat monomolecular.

Celelalte patru tipuri de izoterme nu se obțin decît la temperaturi inferioare temperaturii critice a adsorbatului și se datoresc numai adsorbției fizice însoțite de formarea unor straturi polimoleculare (izotermele de tip II, ce se întîlnesc frecvent, și de tip III, ce se întîlnesc mai rar) sau de condensare capilară (izotermele de tip IV și V)[3].

1. IZOTERMA LUI LANGMUIR

O izotermă cu largi aplicații în cataliza eterogenă este izoterma lui Langmuir. Pentru adsorbția unui gaz singular, aceasta are forma analitică:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}, \qquad \text{(XXXV, 1—1)}$$

---

[1]) S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. J. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 1723 (1940).
B. M. Trapnell, op.cit., p. 142.

[2]) Erdey-Gruz Tibor, Schay Géza, op.cit., p. 334—335.

[3]) J. E. Germain, op.cit., p. 24—25.

în care p reprezintă presiunea de echilibru a gazului în contact cu suprafața, iar b reprezintă o constantă denumită *coeficient de adsorbție*. Pe baza relației (XXXV, 1—1), se observă că valoarea acesteia este egală cu valoarea reciprocă a presiunii de echilibru corespunzătoare completării a jumătate din monostrat $\left(\theta = \frac{1}{2}\right)$:

$$b = \frac{1}{p_{1/2}}. \qquad \text{(XXXV, 1—2)}$$

Reprezentarea grafică a funcției $\theta(p)$ potrivit relației (XXXV, 1—1) conduce la o curbă de tip I. Într-adevăr, pentru valori mari ale presiunii, $bp > 1$ și $\theta = 1$ ($\theta = p^0$). Se regăsește astfel porțiunea de saturare a curbei corespunzătoare palierului orizontal. La valori mici ale presiunii de echilibru pentru care $bp < 1$, expresia (XXXV, 1—1) ia forma:

$$\theta = bp. \qquad \text{(XXXV, 1—3)}$$

Curba începe deci din origine cu o porțiune liniară (domeniul Henry). Pentru valori intermediare ale presiunii de echilibru, gradul de acoperire este proporțional cu presiunea de echilibru ridicată la o putere subunitară.

$$\theta = kp^n \quad (0 < n < 1). \qquad \text{(XXXV, 1—4)}$$

Ecuația (XXXV, 1—4) redă porțiunile intermediare din izoterma lui Langmuir cuprinse între domeniul Henry și domeniul de saturație.

Pentru deducerea ecuației (XXXV, 1—1), vom presupune că interacția dintre adsorbat și adsorbent are loc în următoarele condiții definitorii pentru o adsorbție ideală [1]):

1) Suprafața adsorbentului constă dintr-un număr finit de centri de adsorbție, care nu variază în timpul procesului de adsorbție.

2) Centrii de adsorbție sînt echivalenți din punct de vedere energetic și în egală măsură accesibili moleculelor adsorbatului, adică suprafața este omogenă.

3) Între particulele adsorbite nu există interacții laterale capabile să modifice caracterul și tăria legăturilor de adsorbție.

Izoterma lui Langmuir poate fi acum stabilită pe baza unui raționament cinetic simplu. Să ne oprim deocamdată asupra adsorbției monocentrice ce poate fi redată cu ajutorul cuasiecuației chimice:

$$A(g) + \begin{array}{c}|\\ -S-\\ |\end{array} \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} \begin{array}{c}A\\ |\\ -S-\\ |\end{array} \qquad \text{(XXXV, 1—5)}$$

și poate fi tratată ca o interacție bimoleculară dintre molecula de gaz A și centrul superficial $\begin{array}{c}|\\ -S-\\ |\end{array}$. În asemenea condiții, viteza de adsorbție

---

[1]) I. Langmuir, *J.Amer. Chem.Soc.*, 38, 2217 (1916).
S. L. Kiperman, „Vvedenie v kinetiku gheteroghennih kataliticeskih reakții", Moskva, 1964, p. 73.

este redată de expresia:

$$v_a = k_a P \ (1 - \vartheta), \qquad \text{(XXXV, 1—6)}$$

în care k_a este constanta cinetică a adsorbției, iar P și ϑ valorile curente ale presiunii gazului și gradului de acoperire. Evident, diferența $1 - \vartheta$ reprezintă fracțiunea liberă a suprafeței ce variază pînă la instituirea echilibrului de adsorbție. Din (XXXV, 1—5), se observă că desorbția poate fi tratată ca un proces monomolecular de descompunere eterogenă a cărui viteză este dată de expresia:

$$v_d = k_d \vartheta, \qquad \text{(XXXV, 1—7)}$$

k_d fiind constanta cinetică a desorbției. La echilibru, vitezele de adsorbție și desorbție se compensează, astfel încît:

$$k_a p \ (1 - \theta) = k_d \theta, \qquad \text{(XXXV, 1—8)}$$

în care p și θ sînt valorile de echilibru ale presiunii gazului și gradului de acoperire. Ecuația (XXXV, 1—8) este valabilă atît pentru adsorbția mobilă, cît și pentru adsorbția imobilă [1]). Prin rezolvarea ecuației (XXXV, 1—8) în raport cu θ, se obține:

$$\theta = \frac{\frac{k_a}{k_d} p}{1 + \frac{k_a}{k_d} p}, \qquad \text{(XXXV, 1—9)}$$

care, pentru

$$\frac{k_a}{k_d} = b, \qquad \text{(XXXV, 1—10)}$$

conduce la ecuația (XXXV, 1—1). S-a regăsit în acest mod ecuația izotermei lui Langmuir în care coeficientul de adsorbție reprezintă de fapt constanta echilibrului de adsorbție.

Menținînd în continuare condițiile adsorbției tip Langmuir, să analizăm adsorbția unor molecule pe cîte doi centri superficiali. Se cunoaște că unele molecule biatomice (ca, de exemplu, molecula de hidrogen) sau ale hidrocarburilor (ca de exemplu, molecula de metan) se adsorb disociativ, fiecare fragment necesitînd cîte un centru de adsorbție. Se știe de asemenea că adsorbția nedisociativă a unor molecule voluminoase în raport cu centrii superficiali necesită de asemenea doi centri, molecula adsorbită pe un centru acoperind parțial și centrul vecin. Acest tip de adsorbție îl realizează vaporii metalelor alcaline pe wolfram [2]).

---

[1]) B. M. W. Trapnell, op.cit., p. 145.
[2]) B. M. W. Trapnell, op.cit., p. 89.

Adsorbţia disociativă a unei molecule biatomice poate fi tratată ca un echilibru eterogen de forma:

$$A_2(g) + \begin{array}{c} | \quad | \\ -S-S- \\ | \quad | \end{array} \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} \begin{array}{c} A \quad A \\ | \quad | \\ -S-S- \\ | \quad | \end{array} \qquad \text{(XXXV, 1—11)}$$

Se observă cu uşurinţă că, în acest caz, echilibrul de adsorbţie este descris de ecuaţia:

$$k_a p(1-\theta)^2 = k_d \theta^2, \qquad \text{(XXXV, 1—12)}$$

ce conduce la:

$$\theta = \frac{\left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{1/2} p^{1/2}}{1 + \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{1/2} p^{1/2}}$$

sau

$$\theta = \frac{b^{1/2} p^{1/2}}{1 + b^{1/2} p^{1/2}}, \qquad \text{(XXXV, 1—13)}$$

care este ecuaţia izotermei lui Langmuir pentru adsorbţia disociativă.

În general, pentru adsorbţia disociativă a unei molecule în r fragmente pe r centri superficiali, ecuaţia (XXXV, 1—13) poate fi generalizată în forma:

$$\theta = \frac{b^{1/r} p^{1/r}}{1 + b^{1/r} p^{1/r}}. \qquad \text{(XXXV, 1—14)}$$

O analiză mai amănunţită a adsorbţiei disociative a arătat că relaţiile (XXXV, 1—12) şi (XXXV, 1—13) sînt corecte numai pentru straturile adsorbite mobile. În cazul straturilor imobile, rezultatele obţinute sînt aproximativ valabile doar pentru valori mici ale gradului de acoperire. Tratarea cantitativă a adsorbţiei disociative imobile a condus la următoarea ecuaţie a echilibrului de adsorbţie[1]:

$$k_a \frac{z}{z-\theta}(1-\theta)^2 = k_d \frac{(z-1)^2}{z(z-\theta)} \theta^2, \qquad \text{(XXXV, 1—15)}$$

în care z reprezintă numărul centrilor de adsorbţie din imediata vecinătate a unui anumit centru. Din ecuaţia (XXXV, 1—15), se obţine cu uşurinţă:

$$\theta = \frac{b'^{1/2} p^{1/2}}{1 + b'^{1/2} p^{1/2}}, \qquad \text{(XXXV, 1—16)}$$

în care:

$$b' = \left(\frac{z}{z-1}\right)^2 b. \qquad \text{(XXXV, 1—17)}$$

---

[1]) B. M. W. Trapnell, op.cit., p. 145, 146.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deși, din punct de vedere formal, ecuația (XXXV, 1—16) este asemănătoare cu ecuația (XXXV, 1—13), semnificația coeficientului b' este ceva mai complexă, acesta fiind legat de coeficientul de adsorbție b prin intermediul ecuației (XXXV, 1—17). Dealtfel, intervenția numărului de coordinație superficială al unui centru dat în ecuația izotermei alterează caracterul de adsorbție tip Langmuir, sugerînd existența unor interacții laterale între corpusculele adsorbite.

Adsorbția imobilă, nedisociativă, bicentrică, a unor molecule cu dimensiuni superioare dimensiunilor centrilor superficiali este caracterizată de următoarele ecuații ale izotermelor [1]:

$$\theta = bp\left[1 - \frac{5}{2}\theta + \frac{3}{2}\theta^2 + \frac{3}{4}\theta^3\right] \qquad \text{pentru } 0 < \theta < 0{,}5$$

și

$$\theta = \frac{1}{2}bp\,[(1-\theta) - 3(1-\theta)^3 + 5(1-\theta)^4] \qquad \text{pentru } 0{,}5 < \theta < 1.$$

Să generalizăm în continuare izoterma lui Langmuir pentru descrierea adsorbției competitive a două gaze A și B, avînd presiunile parțiale p_A și p_B, pe suprafața unui corp solid. Echilibrul de adsorbție al gazului A este redat de ecuația:

$$k_a^A p_A(1 - \theta_A - \theta_B) = k_d^A \theta_A, \qquad \text{(XXXV, 1—18)}$$

în care k_a^A și k_d^A reprezintă constantele cinetice ale adsorbției și desorbției acestui gaz, iar θ_A și θ_B valorile gradului de acoperire a suprafeței cu gazele A și B, respectiv. În mod analog, pentru echilibrul de adsorbție al gazului B, se poate scrie:

$$k_a^B p_B(1 - \theta_A - \theta_B) = k_d^B \theta_B, \qquad \text{(XXXV, 1—19)}$$

k_a^B și k_d^B fiind, respectiv, constantele cinetice ale adsorbției și desorbției gazului B.

Introducînd coeficienții de adsorbție ai gazelor A și B, b_A și b_B, definiți prin expresiile:

$$\left.\begin{aligned} b_A &= \frac{k_a^A}{k_d^A} \\ b_B &= \frac{k_a^B}{k_d^B} \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXXV, 1—20)}$$

și rezolvînd sistemul format din ecuațiile (XXXV, 1—18) și (XXXV, 1—19) în raport cu θ_A și θ_B, rezultă expresiile:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \qquad \text{(XXXV, 1—21)}$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \qquad \text{(XXXV, 1—22)}$$

[1] B. M. W. Trapnell, op. cit., p. 145, 146.

care reprezintă izotermele de adsorbție competitivă tip Langmuir pentru gazele A și B.

Rezultatele obținute pot fi generalizate pentru adsorbția competitivă și nedisociativă a n gaze $A_1, A_2, \ldots, A_i, \ldots, A_n$. În asemenea condiții, gradul de acoperire al suprafeței cu gazul A_i va fi dat de expresia:

$$\theta_{A_i} = \frac{b_{A_i} p_{A_i}}{1 + \sum_{i=1}^{n} b_{A_i} p_{A_i}}, \qquad \text{(XXXV, 1—23)}$$

ce rezultă cu ușurință prin generalizarea formulelor (XXXV, 1—21) și (XXXV, 1—22).

Dacă gazele din amestec se adsorb disociativ, atunci, prin generalizarea formulei (XXXV, 1—23), se obține:

$$\theta_{A_i} = \frac{(b_{A_i} p_{A_i})^{1/2}}{1 + \sum_{i=1}^{n} (b_{A_i} p_{A_i})^{1/2}}. \qquad \text{(XXXV, 1—24)}$$

Echilibrul de adsorbție poate fi descris și cu ajutorul procedeelor mecanicii statistice. O demonstrație statistică a izotermei lui Langmuir este redată în Apendice XIII.

2. IZOTERME DE ADSORBȚIE FIZICĂ. APLICAȚII

Descrierea adecvată a varietății tipurilor de izoterme corespunzătoare adsorbției fizice necesită noi modele teoretice care să țină seama de fenomenele complexe ce însoțesc adsorbția propriu-zisă. Ne vom referi la două asemenea fenomene, și anume: adsorbția în multistrat (strat polimolecular) și condensarea capilară.

Adsorbția în multistrat se întîlnește în cazul adsorbenților macroporoși caracterizați prin valori ale diametrului porilor mai mari de 200 Å. Vom prezenta în cele ce urmează un model al adsorbției în multistrat după Brunauer, Emmett și Teller. Acest model respectă condițiile adsorbției tip Langmuir, cu excepția aceleia referitoare la formarea cu exclusivitate a unui monostrat pe suprafața adsorbentului. Într-adevăr, Brunauer, Emmett și Teller[1]) au presupus că adsorbția are loc în multistrat (fig. XXXV—2) și că formarea multistratului începe chiar înainte de completarea monostratului.

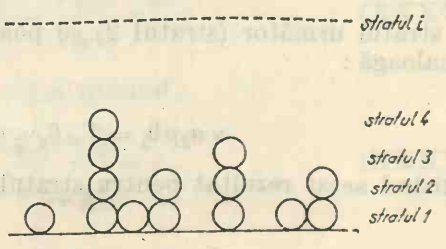


Fig. XXXV—2. — Modelul adsorbției în multistrat.

[1]) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller, *J.Amer.Chem.Soc.*, 60, 309 (1938). S. J. Gregg, K. S. W. Sing, „Adsorbția, udelnaia poverhnosti, poristosti", Moskva, 1970, p. 48.

Fie θ_0, fracțiunea neacoperită a adsorbentului. Avînd în vedere relația (III, 11—2) stabilită în volumul II, 1 al acestei lucrări[1]), viteza de adsorbție (numărul de molecule care se adsorb în unitatea de timp pe unitatea de suprafață) în primul strat la echilibru, poate fi exprimată după cum urmează:

$$v_a^1 = \frac{a_1 p}{(2\pi m k T)^{1/2}} \theta_0 , \qquad \text{(XXXV, 2—1)}$$

în care constanta a_1 se numește *coeficient de condensare*. Prin introducerea coeficientului de condensare se ține seama că nu toate moleculele de gaz care ciocnesc suprafața liberă sînt reținute pe aceasta.

Să presupunem că, la echilibru, gradul de acoperire al suprafeței adsorbentului de către primul strat este θ_1. Fie ν_1 frecvența de vibrație a moleculelor adsorbite în direcția normală pe suprafață. Considerînd fenomenul de desorbție activat și avînd în vedere că numărul centrilor de adsorbție acoperiți din primul strat este egal cu $\Gamma_\infty\ \theta_1$, viteza de desorbție, v_d^1 (numărul de molecule ce părăsesc primul strat în unitatea de timp pe unitatea de suprafață) va fi dată de expresia:

$$v_d^1 = \Gamma_\infty \theta_1 \nu_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} , \qquad \text{(XXXV, 2—2)}$$

în care E_1 reprezintă energia de activare a desorbției din primul strat.

Potrivit celor înainte arătate, condiția echilibrului de adsorbție în primul strat se obține din egalitatea $v_a^1 = v_d^1$. Rezultă astfel:

$$\frac{a_1 p}{(2\pi m k T)^{1/2}} \theta_0 = \Gamma_\infty \theta_1 \nu_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} . \qquad \text{(XXXV, 2—3)}$$

Introducînd notația:

$$\nu = \frac{1}{(2\pi m k T)^{1/2}} , \qquad \text{(XXXV, 2—4)}$$

expresia (XXXV, 2—3) ia forma:

$$\nu a_1 p \theta_0 = \Gamma_\infty \theta_1 \nu_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} . \qquad \text{(XXXV, 2—5)}$$

Pentru stratul următor (stratul 2) se poate formula o ecuație de echilibru analoagă:

$$\nu a_2 p \theta_1 = \Gamma_\infty \theta_2 \nu_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} . \qquad \text{(XXXV, 2—6)}$$

Generalizînd acest rezultat pentru stratul i, se obține:

$$\nu p a_i \theta_{i-1} = \Gamma_\infty \theta_i \nu_i e^{-\frac{E_i}{RT}} . \qquad \text{(XXXV, 2—7)}$$

---

[1]) Vol. II,1, p. 113.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITARĂ LIBRARY

Prin însumarea cantităților adsorbite în toate straturile, se obține cantitatea totală adsorbită :

$$\Gamma = \Gamma_\infty (\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \ldots + i\theta_i). \qquad \text{(XXXV, 2—8)}$$

Pentru continuarea calculelor, Brunauer, Emmett și Teller introduc următoarele ipoteze simplificatoare :

— valorile energiei de activare a desorbției din toate straturile, cu excepția primului, sînt egale cu căldura molară de vaporizare, λ,

$$E_2 = E_3 = \ldots = E_i = \lambda; \qquad \text{(XXXV, 2—9)}$$

— rapoartele dintre coeficienții de vaporizare și condensare pentru toate straturile, cu excepția primului strat, sînt egale,

$$\frac{\nu_2}{a_2} = \frac{\nu_3}{a_3} = \ldots = \frac{\nu_i}{a_i}; \qquad \text{(XXXV, 2—10)}$$

— dacă la creșterea presiunii vaporilor, aceasta atinge valoarea de saturație p_0, adsorbția se reduce practic la un fenomen de condensare cu formarea unui lichid obișnuit într-un număr infinit de straturi.

Revenind acum la relația (XXXV, 2—5), o vom transcrie sub forma :

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} = \frac{\nu a_1 p}{\Gamma_\infty \nu_1} e^{\frac{E_1}{RT}} \qquad \text{(XXXV, 2—11)}$$

sau, introducînd notația :

$$\frac{\nu a_1 p}{\Gamma_\infty \nu_1} e^{\frac{E_1}{RT}} = \alpha, \qquad \text{(XXXV, 2—12)}$$

rezultă :

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} = \alpha. \qquad \text{(XXXV, 2—13)}$$

În mod analog, din ecuația (XXXV, 2—6) se obține :

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{\nu a_2 p}{\Gamma_\infty \nu_2} e^{\frac{E_2}{RT}}. \qquad \text{(XXXV, 2—14)}$$

Ținînd seama de (XXXV, 2—9) și punînd :

$$\frac{\nu a_2 p}{\Gamma_\infty \nu_2} e^{\frac{\lambda}{RT}} = \beta, \qquad \text{(XXXV, 2—15)}$$

din (XXXV, 2—14) rezultă :

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \beta \qquad \text{(XXXV, 2—16)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau, avînd în vedere relația (XXXV, 2—13), din (XXXV, 2—16) obținem:

$$\theta_2 = \alpha\beta\theta_0 . \qquad \text{(XXXV, 2—17)}$$

Prin generalizarea relației (XXXV, 2—14), se găsește:

$$\frac{\theta_3}{\theta_2} = \frac{\nu\, a_3 p}{\Gamma_\infty \nu_3} e^{\frac{\lambda}{RT}}, \qquad \text{(XXXV, 2—18)}$$

expresie ce poate fi transformată pe baza relațiilor (XXXV, 2—10) după cum urmează:

$$\frac{\theta_3}{\theta_2} = \frac{\nu\, a_2 p}{\Gamma_\infty \nu_2} e^{\frac{\lambda}{RT}} . \qquad \text{(XXXV, 2—19)}$$

Ținînd seama de (XXXV, 2—15) și (XXXV, 2—17), relația (XXXV, 2—19) se retranscrie în forma simplă:

$$\theta_3 = \alpha\beta^2\theta_0. \qquad \text{(XXXV, 2—20)}$$

Generalizarea acestui rezultat pentru stratul i conduce la:

$$\theta_i = \alpha\,\beta^{i-1}\theta_0. \qquad \text{(XXXV, 2—21)}$$

Relația (XXXV, 2—21) cu $\frac{\alpha}{\beta} = c$, devine:

$$\theta_i = c\beta^i\theta_0 . \qquad \text{(XXXV, 2—22)}$$

Din relațiile (XXXV, 2—12) și (XXXV, 2—15) se obține pentru constanta c următoarea expresie:

$$c = \frac{a_1\nu_2}{a_2\nu_1} e^{\frac{E_1-\lambda}{RT}} . \qquad \text{(XXXV, 2—23)}$$

Avînd în vedere relația (XXXV, 2—22), expresia (XXXV, 2—8) devine:

$$\Gamma = \Gamma_\infty c\theta_0(\beta + 2\beta^2 + \ldots + i\beta^i + \ldots) \qquad \text{(XXXV, 2—24)}$$

sau, în formă prescurtată,:

$$\Gamma = \Gamma_\infty c\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} i\,\beta^i. \qquad \text{(XXXV, 2—25)}$$

Cum, prin semnificația sa, $\beta<1$, rezultă:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i\beta^i = \beta\frac{d}{d\beta}\nu\sum_{i=1}^{\infty}\beta^i = \beta\frac{d}{d\beta}\left(\frac{\beta}{1-\beta}\right) = \frac{\beta}{(1-\beta)^2} . \qquad \text{(XXXV, 2—26)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de acest rezultat, expresia (XXXV, 2—25) ia forma :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = c\theta_0 \frac{\beta}{(1-\beta)^2} . \qquad \text{(XXXV, 2—27)}$$

Cum

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i = 1 - c\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} \beta^i = 1 - c\theta_0 \frac{\beta}{1-\beta} , \qquad \text{(XXXV, 2—28)}$$

rezultă :

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + c\dfrac{\beta}{1-\beta}} . \qquad \text{(XXXV, 2—29)}$$

Pe baza acestui ultim rezultat, relația (XXXV, 2—27) devine :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{c\beta}{(1-\beta)(1-\beta+c\beta)} . \qquad \text{(XXXV, 2—30)}$$

Semnificația mărimii β poate fi stabilită ținînd seama că, potrivit ipotezei lui Brunauer, Emmett și Teller, la atingerea presiunii de saturare, vaporii se condensează în fază lichidă, adică, pentru $p = p_0$, $\dfrac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \infty$. În asemenea condiții, potrivit relației (XXXV, 2—30), $\beta = 1$, iar din relația (XXXV, 2—15) obținem :

$$\frac{\nu a_2}{\Gamma_\infty \nu_2} e^{\frac{\lambda}{RT}} p_0 = 1 . \qquad \text{(XXXV, 2—31)}$$

Din (XXXV, 2—31) și (XXXV, 2—15) mai rezultă :

$$\beta = \frac{p}{p_0} . \qquad \text{(XXXV, 2—32)}$$

Relația (XXXV, 2—32) arată că, întrucît valorile curente ale presiunii de echilibru sînt inferioare valorilor presiunii vaporilor saturați, mărimea β este subunitară.

Fie V volumul total de gaz adsorbit și V_m, volumul de gaz adsorbit ce ar corespunde acoperirii suprafeței cu un monostrat. Evident :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{V}{V_m} . \qquad \text{(XXXV, 2—33)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de relațiile (XXXV, 2—32) și (XXXV, 2—33), expresia (XXXV, 2—30) devine :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c\frac{p}{p_0}}{\left(1-\frac{p}{p_0}\right)\left[1+(c-1)\frac{p}{p_0}\right]}. \qquad \text{(XXXV, 2—34)}$$

S-a obținut astfel faimoasa ecuație a lui Brunauer, Emmett și Teller sau ecuația BET. Aceasta poate fi valorificată în forma sa echivalentă :

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c}\frac{p}{p_0}. \qquad \text{(XXXV, 2—35)}$$

Potrivit ecuației (XXXV, 2—35), reprezentarea grafică a valorilor $\frac{p}{V(p_0-p)}$ în funcție de valorile $\frac{p}{p_0}$ conduce la o dreaptă din a cărei pantă și ordonată în origine se pot determina constantele c și V_m. În figura XXXV—3 se redau dreptele corespunzătoare ecuației (XXXV, 2—35) (volumul de gaz adsorbit fiind exprimat în cm³ în condiții normale de temperatură și presiune), corespunzătoare adsorbției azotului pe cîțiva catalizatori.

Fig. XXXV—3. — Drepte BET ale adsorbției azotului la — 193°C, pe : *1* — catalizator nepromotat de fier ; *2* — catalizator de fier promotat cu Al_2O_3 ; *3* — catalizator de fier promotat cu $Al_2O_3 - K_2O$; *4* — catalizator de cupru ; *5* — gel de oxid de crom ; *6* — silicagel.

Cunoscînd volumul de gaz corespunzător acoperirii suprafeței cu un strat monomolecular, V_m, suprafața specifică s se calculează cu ajutorul relației evidente :

$$s = \frac{V_m N}{22\,400}\frac{\sigma}{m}, \qquad \text{(XXXV, 2—36)}$$

în care σ reprezintă aria acoperită de o moleculă, iar m masa adsorbentului. Volumul V_m poate fi determinat din izotermele de adsorbție cu aju-

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

torul relației (XXXV, 2—35) sau identificîndu-l cu volumul corespunzător începutului porțiunii liniare a acestor curbe (punctul B din fig. XXXV—4) ce se atribuie completării stratului monomolecular[1]).

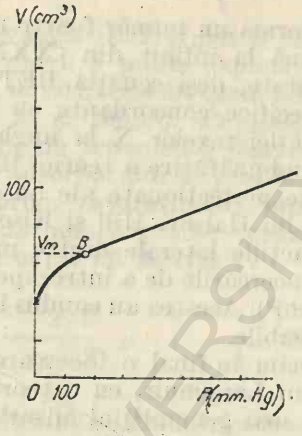


Fig. XXXV—4. — Izoterma de adsorbție a azotului la — 183°C pe un gel de silice.

În tabloul XXXV—1 redăm unele rezultate obținute prin aplicarea ecuației BET la determinarea suprafeței specifice.

TABLOUL XXXV—1

Valorile suprafeței specifice ale TiO_2 *și* $BaSO_4$ *determinate cu ajutorul ecuației* BET [2])

Adsorbent	Adsorbat	s, m^2/g
TiO_2	$N_2(\sigma = 16{,}2\ Å^2)$	13,8
	$H_2O(\sigma = 14{,}8\ Å^2)$	13,8
	$C_4H_{10}(\sigma = 56{,}6\ Å^2)$	13,8
$BaSO_4$	N_2	2,4
	H_2O	2,8
	C_4H_{10}	2,7

Pentru Cr_2O_3 suprafața specifică determinată cu ajutorul ecuației BET are valoarea 225 m^2/g, iar cu ajutorul punctului B se obține 233,5 m^2/g. De remarcat concordanța satisfăcătoare între valorile suprafeței specifice obținute prin aplicarea celor două metode[3]).

Teoria BET în forma prezentată a fost supusă la diferite critici. Într-adevăr, premisele simplificatoare puse la baza acesteia determină în unele cazuri o descriere neadecvată a datelor experimentale. Astfel, în domeniul valorilor mici ale presiunii relative $\left(\frac{p}{p_0} < 0{,}05\right)$, se constată abateri ale reprezentării BET (XXXV, 2—35) față de liniaritate. Acestea se datoresc neomogenității suprafețelor, porțiunile inițiale ale izotermelor fiind dato-

[1]) J. E. Germain, op.cit., p. 12.
[2]) R. P. H. Emmett, *Adv.Catalysis*, **1**, 65 (1948).
[3]) J. E. Germain, op.cit., p. 20.

rate acoperirii centrilor cu valori mai mari ale energiei de adsorbție. Abateri de la liniaritate se înregistrează uneori și la valori mai mari ale presiunii relative $\left(\frac{p}{p_0} \simeq 0{,}35\right)$, în cazul adsorbenților cu pori fini. În asemenea pori nu se poate forma un număr foarte mare de straturi polimoleculare, deci însumarea pînă la infinit din (XXXV, 2—25) este discutabilă[1]). Date fiind cele arătate, deși ecuația BET permite obținerea unor valori ale suprafeței specifice concordante cu cele obținute prin alte metode (ca metoda difracției razelor X la unghiuri mici), nu lipsesc din literatură încercări de îmbunătățire a teoriei BET sau chiar de înlocuire a acesteia. Dintre teoriile perfecționate ale adsorbției în multistrat, menționăm pe cele datorate lui Halsey, Hill și Kiselev, în cadrul cărora se iau în considerație interacțiile laterale dintre moleculele adsorbite[2]). Menționăm de asemenea și încercările de a întrerupe suma (XXXV, 2—25) la un număr finit de termeni[3]). Acestea au condus însă la expresii complicate și, ca atare, greu valorificabile.

Menționăm în final o încercare de înlocuire a teoriei BET, bazată pe modelul lui Langmuir, cu o teorie a adsorbției în multistrat, bazată pe un model mai general[4]) al adsorbției pe suprafețe omogene în monostrat[4]). Prin luarea în considerare a patru tipuri de ciocniri între moleculele de gaz și suprafață, Jovanovic ajunge la următoarea ecuație a izotermei de adsorbție în monostrat :

$$\theta = 1 - e^{-bp}. \qquad \text{(XXXV, 2—37)}$$

Semnificația constantei b rezultă observînd că pentru $p \to 0$, izoterma lui Jovanovic conduce la izoterma lui Langmuir. Ca și izoterma lui Langmuir, izoterma lui Jovanovic a fost generalizată pentru adsorbția amestecurilor de gaze[5]). Bazat pe ecuația (XXXV, 2—37), Jovanovic a reluat teoria adsorbției în multistrat, ajungînd la ecuații adecvate descrierii acestui fenomen[4]).

Dacă teoria BET redă în mod satisfăcător izotermele de tip II și, în condiții speciale, izotermele de tip III, izotermele de tip IV și V prezintă fenomenul histerezei de adsorbție, neprevăzut de teorie (fig. XXXV—5).

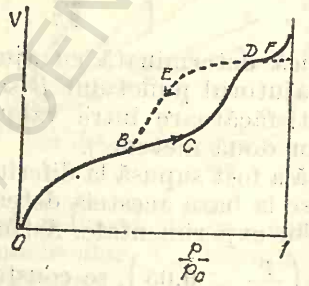


Fig. XXXV—5. — Izotermă de tip IV cu histereză de adsorbție : — adsorbție ; .... desorbție.

[1]) Erdey-Grúz Tibor, Schay Géza, op.cit., p. 360.
[2]) V. F. Kiselev. „Poverhnostnîie iavlenia v poluprovodnikah i dielektrikah", Moskva, 1970, p. 73.
[3]) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, op.cit.
[4]) D. Jovanovic, *Kolloid.Z.Z.Polym.*, **235**, 1203 (1970).
[5]) M. Jaroniec, *Chem. zvesti.*, **29**, 512 (1975).
V. Popa, E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **21**, 977 (1976).

Aceasta constă în separarea a două ramuri, una corespunzătoare adsorbției, cealaltă desorbției, în domeniul de valori ale presiunilor relative $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ cuprinse între 0,4 și 1. Punctele acestor izoterme din domeniul $\frac{p}{p_0} < 0{,}4$ sînt redate în mod satisfăcător de ecuația BET și pot fi utilizate pentru determinarea suprafeței specifice. Pentru a putea explica fenomenul de histereză, vom ține seama că acesta se întîlnește în cazul adsorbenților cu pori avînd diametrul cuprins între 25 și 200Å[1]). Pe acești adsorbenți, adsorbția în multistrat este însoțită de fenomenul denumit *condensare capilară*, ce constă în condensarea adsorbatului în pori la presiuni inferioare presiunilor normale ale vaporilor saturați. Din punct de vedere cantitativ, în ipoteza că lichidul udă pereții porilor realizînd meniscuri concave, fenomenul este redat de ecuația lui Kelvin[2]):

$$\ln\frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V}{rRT}\,, \qquad \text{(XXXV, 2—38)}$$

în care γ reprezintă tensiunea superficială a lichidului adsorbit la temperatura T, V volumul molar al acestui lichid, iar r raza de curbură a meniscului, căruia îi corespunde presiunea p, ce se identifică în calcule cu raza porilor[3]). Pe baza celor arătate, fenomenul semnalat al histerezei de adsorbție poate fi explicat prin modificarea curburii meniscului în cursul umplerii și golirii porilor.

Într-adevăr, dacă se presupune că porii au formă de călimară (fig. XXXV—6) cu raza bazei r_1 superioară razei gîtului r_2, ecuația lui Kelvin pevede că fenomenul de condensare începe la o presiune p_1 superioară presiunii p_2 la care începe fenomenul de evaporare. Fenomenul de

Fig. XXXV—6. — Schema unui por în formă de călimară.

condensare capilară este susceptibil și de alte interpretări, analizate pe larg în literatura de specialitate[4]). Dintre acestea, menționăm pe cea datorită

---

[1]) J. E. Germain, op.cit., p. 24.

[2]) Emil Chifu, „Chimie coloidală", București, 1969, p. 103.

[3]) P.W. M. Jacobs, F.C. Tompkins, în „Himia tverdogo sostoianiia", pod redacției V. Garnera, traducere din l. engleză, Moskva, 1967, p. 137.

[4]) S. S. Gregg, K. S. W. Sing, op.cit., p. 142—222.

lui Cohan care presupune că în adsorbent există pori deschiși la ambele capete. Dacă pentru porii cilindrici deschiși la capete, desorbția este descrisă de ecuația lui Kelvin, adsorbția are loc potrivit ecuației lui Cohan[1,2]:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)_{ads} = -\frac{\gamma V}{rRT}. \qquad \text{(XXXV, 2—39)}$$

Ținînd seama de cele arătate și de ecuația lui Kelvin, rezultă, pentru o anumită rază a porului, următoarea relație dintre presiunile relative corespunzătoare adsorbției și desorbției:

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^2_{ads} = \left(\frac{p}{p_0}\right)_{des}. \qquad \text{(XXXV, 2—40)}$$

Se pune în continuare problema: care ramură a curbelor cu histereză (de condensare sau de desorbție) urmează a fi utilizată în calculele ce se efectuează cu ajutorul ecuației lui Kelvin? Întrucît, pentru o anumită valoare a cantității de gaz adsorbit, presiunea relativă a ramurii de desorbție este inferioară presiunii relative a ramurii de adsorbție, potențialul chimic al adsorbentului este mai mic în ramura de desorbție. Prin urmare, ramura de desorbție corespunde echilibrului termodinamic real și, ca atare, urmează a fi utilizată în calcule. La acest argument termodinamic, mai adăugăm și faptul înainte semnalat că, în cazul porilor deschiși la ambele capete, ecuația lui Kelvin se aplică numai pentru ramura de desorbție.

Potrivit ecuației lui Kelvin, fiecărei valori a presiunii relative, $\frac{p}{p_0}$, îi corespunde o anumită valoare pentru raza r. Dacă V este volumul de gaz adsorbit (în condiții normale de temperatură și presiune) corespunzător valorii $\frac{p}{p_0}$, urmează că acesta este în același timp egal cu volumul porilor avînd razele mai mici sau egale cu r. Cu ajutorul valorilor V din izoterma de adsorbție și a valorilor r calculate pe baza ecuației lui Kelvin, se poate trasa curba $V = V(r)$. Printr-un procedeu de derivare grafică a acestei curbe, se obține curba $\frac{dV}{dr}$ în funcție de r. Această curbă redă pe cale grafică distribuția volumelor porilor după dimensiuni. În figura XXXV—7 se redau trei asemenea curbe)[3]. Curbele ce prezintă două maxime arată că majoritatea porilor au dimensiunile apropiate de 10 și 20 Å, situate într-un domeniu de tranziție între mezo- și micropori.

Menținînd ipoteza porilor de formă cilindrică și presupunînd că distribuția cilindrică a porilor după raze are o formă maxwelliană sau gaussiană, se poate calcula volumul de gaz desorbit într-un interval de presiuni cuprins între o valoare dată și cea corespunzătoare saturării. Prin comparație cu același volum determinat experimental, se pot ajusta para-

[1] L. H. Cohan, *J.Amer.Chem.Soc.*, **60**, 433 (1938).
[2] V. K. Scarcenko, „Aliumosilikatnîie katalizatorî", Kiev, 1963, p. 36—38.
[3] P. G. Ashmore, op.cit., p. 174.

metrii funcției de distribuție astfel încît aceasta să redea cît mai bine datele experimentale. Fie $L(r)$, funcția de distribuție astfel obținută. Cu ajutorul acesteia se poate evalua volumul porilor cu razele cuprinse între r_1 și r_2.

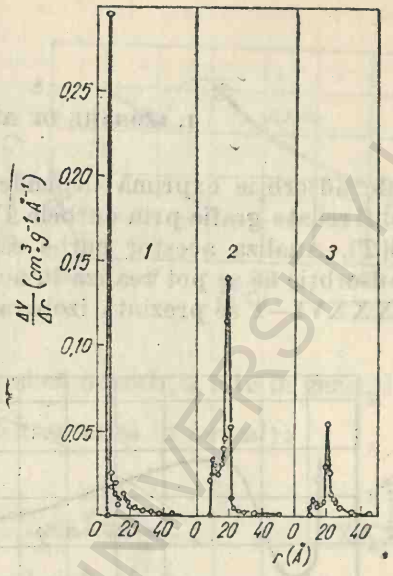


Fig. XXXV—7. — Curbe de distribuție a volumelor porilor după dimensiuni, pentru : 1 — cărbune activ ; 2 — silicagel ; 3 — argilă (catalizator pentru cracare).

Fie $V_{r_1r_2}$ acest volum. Acesta se calculează cu ajutorul relației evidente :

$$V_{r_1r_2} = \int_{r_1}^{r_2} \pi r^2 L(r) \mathrm{d}r \,. \qquad \text{(XXXV, 2—41)}$$

Izotermele de adsorbție cu histereză permit de asemenea obținerea razei mijlocii a porilor, $\bar{r}$. În acest scop se utilizează volumul de gaz corespunzător punctului D (figura XXXV—5), ce reprezintă volumul tuturor porilor. Dacă se utilizează o cantitate de adsorbent egală cu unitatea și se admite că porii au formă cilindrică, raza mijlocie a porilor va fi dată de relația

$$\bar{r} = \frac{2V_D}{s} \,. \qquad \text{(XXXV, 2—42)}$$

Volumul macroporilor în care condensarea capilară nu are loc se determină prin umplerea acestora cu mercur sub presiune. În cazul porilor cilindrici de rază r, presiunea ce trebuie aplicată pentru umplerea lor este dată de relația[1]) :

$$P = \frac{2\sigma \cos\varphi}{r} \,, \qquad \text{(XXXV, 2—43)}$$

în care σ reprezintă tensiunea superficială a mercurului, iar φ unghiul de racord. Volumul de mercur pătruns în pori în intervalul de presiuni cuprins între P_1 și P_2 reprezintă totodată și volumul porilor cu raze cuprinse între r_1 și r_2.

[1]) P. G. Ashmore, op. cit., p. 175.

Capitolul XXXVI.

IZOBARE ȘI IZOSTERE DE ADSORBȚIE

1. IZOBARE DE ADSORBȚIE

Izobarele de adsorbție exprimă dependența adsorbției de temperatură. Acestea pot fi redate grafic prin curbele $\Gamma = \Gamma(T)$, $\chi = \chi(T)$, $V = V(T)$ sau $\theta = \theta(T)$. Analiza acestor curbe este revelatoare pentru diferitele forme de adsorbție ce se pot realiza în același sistem adsorbent-adsorbat. În figura XXXVI—1 se prezintă izobara de adsorbție a hidrogenului pe

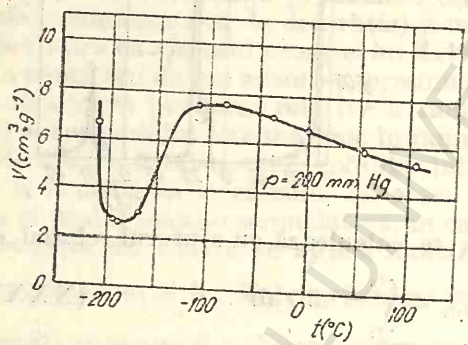


Fig. XXXVI—1. — Izobară de adsorbție a hidrogenului pe nichel.

nichel[1]). Aceasta prezintă două porțiuni descendente și una ascendentă. Prima porțiune descendentă din domeniul temperaturilor joase se atribuie adsorbției fizice, iar cea de-a doua, ce se înregistrează la temperaturi ridicate, chemosorbției. Ambele porțiuni descendente ale izobarei redau echilibre reale. Într-adevăr, pe aceste porțiuni, valoarea de echilibru a adsorbției se realizează indiferent dacă echilibrul este atins ridicînd sau coborînd temperatura. Cît privește porțiunea ascendentă, aceasta corespunde unui echilibru fals. Într-adevăr, experiența arată că micșorarea temperaturii sub —110°C pe porțiunea ascendentă nu determină scăderea, ci creșterea în continuare a adsorbției. În unele cazuri, izobarele de adsorbție evidențiază clar chiar mai multe forme de chemosorbție în diferite domenii de temperatură. Pentru ilustrarea celor afirmate, redăm în figura XXXVI—2, izobara de adsorbție a hidrogenului la presiunea atmosferică pe un catalizator de fier redus pentru sinteza amoniacului[2]).

---

[1]) Erdey Grúz Tibor, Schay Géza, op.cit., p. 343.

[2]) J. T. Kummer, P. H. Emmett, *J.Phys.Chem.*, 56, 258 (1952).

Izobarele de adsorbţie permit determinarea căldurilor corespunzătoare diferitelor tipuri de adsorbţie. Într-adevăr, ţinînd seama de semnificaţia coeficientului b din ecuaţia lui Langmuir, dată de relaţia (XXXV, 1—10),

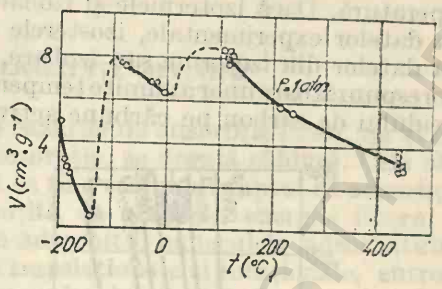


Fig. XXXVI—2. — Izobară de adsorbţie a hidrogenului pe un catalizator de fier.

de faptul că $\theta = \frac{V}{V_m}$, precum şi că adsorbţia este în general exotermă, expresia (XXXV, 1—9) poate fi transcrisă în forma[1]):

$$\frac{V}{V_m} = \frac{b_0 \, e^{\frac{Q_a}{RT}} p}{1 + b_0 \, e^{\frac{Q_a}{RT}} p}, \qquad \text{(XXXVI, 1—1)}$$

în care b_0 este o constantă ce se presupune independentă de temperatură, iar Q_a reprezintă căldura de adsorbţie. Pentru valori mici ale presiunii, ecuaţia (XXXVI, 1—1) devine:

$$\frac{V}{V_m} = b_0 \, e^{\frac{Q_a}{RT}} p \qquad \text{(XXXVI, 1—2)}$$

sau

$$\ln V = \frac{Q_a}{RT} + \text{const}. \qquad \text{(XXXVI, 1—3)}$$

Se obţine astfel o dependenţă liniară între $\ln V$ şi $\frac{1}{T}$, din a cărei pantă se poate determina căldura de adsorbţie. Pentru exemplificare, menţionăm rezultatele extrase din izobara de adsorbţie a hidrogenului, pe un catalizator mixt de oxid de crom şi mangan. S-au obţinut astfel[2]):

în intervalul — 78 — 0°C $\quad Q_a = 1\,900$ cal/mol,
în intervalul 305 —440°C $\quad Q_a = 19\,000$ cal/mol,

valori caracteristice adsorbţiei fizice şi chemosorbţiei, respectiv.

---

[1]) J. E. Germain, op.cit., p. 55, 56.
[2]) Erdey-Grúz Tibor, Schay Géza, op.cit., p. 344.

BCU / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

2. IZOSTERE DE ADSORBȚIE

Izosterele de adsorbție exprimă dependența presiunii de echilibru corespunzătoare unei anumite valori a adsorbției (cantității de adsorbție) de temperatură. Dacă izotermele și izobarele de adsorbție se obțin direct pe baza datelor experimentale, izosterele de adsorbție se obțin prin prelucrarea datelor din izoterme sau izobare. Dispoziția punctelor (pe verticalele corespunzătoare unor anumite temperaturi) din izosterele de adsorbție ale bioxidului de carbon pe cărbune activ redate în figura XXXVI —3,

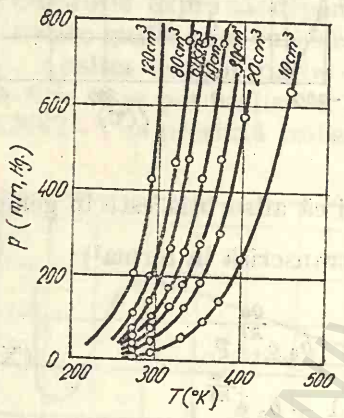


Fig. XXXVI — 3. — Izosterele de adsorbție a bioxidului de carbon pe cărbune activ.

arată clar că acestea au fost trasate cu ajutorul izotermelor. Izosterele de adsorbție evidențiază o creștere exponențială a presiunii de echilibru cu temperatura, sugerînd posibilitatea determinării căldurii de adsorbție din diagrama liniarizată în coordonatele $\log p, \frac{1}{T}$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXVII

CĂLDURA DE ADSORBȚIE

1. GENERALITĂȚI. DEFINIȚII

Experiența a arătat că în toate cazurile de adsorbție fizică, cît și în marea majoritate a cazurilor de chemosorbție, se degajă căldură. Cele observate pot fi înțelese cu ușurință dacă se ține seama de faptul că adsorbția, fiind un fenomen spontan, este însoțită de scăderea energiei libere. Cum la trecerea din fază de gaz în fază adsorbită, moleculele adsorbatului pierd un număr de grade de libertate translaționale și rotaționale, entropia trebuie de asemenea să scadă în urma adsorbției. Ținînd seama de cele arătate, precum și de cunoscuta relație dintre variația entalpiei libere Gibbs, ΔG, variația de entropie ΔS și variația entalpiei ΔH,

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S,$$

urmează că $\Delta H < 0$, adică fenomenele de adsorbție trebuie să fie exoterme.

Menționăm totuși unele cazuri, e drept puține, de chemosorbție endotermă. Acestea au fost evidențiate de către Boer[1]). În figura XXXVII—1

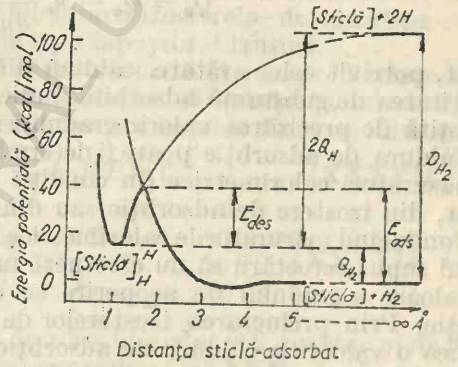


Fig. XXXVII—1. — Curbele de energie potențială pentru adsorbția hidrogenului molecular pe sticlă.

se redă o diagramă Lennard-Jones pentru sistemul format din hidrogen molecular și sticlă, din care rezultă clar că minimul curbei de chemosorbție corespunde unei valori a energiei potențiale mai mari decît valoarea la care este situat minimul curbei de adsorbție fizică. De asemenea, energia corespunzătoare stării inițiale a sistemului sticlă + H_2 este inferioară minimului curbei de chemosorbție. Așadar, chemosorbția disociativă a moleculei de hidrogen necesită absorbția unei cantități de energie sub formă de căldură. Interacția superficială a oxigenului cu argintul și cuprul, cu for-

[1]) J. H. de Boer, *Adv.Calalysis*, 9, 472 (1957).

marea ionilor O_2^-, constituie de asemenea un exemplu de chemosorbție endotermă.

Să presupunem că pe suprafața S a adsorbentului se găsesc n_a moli substanță adsorbită, presiunea gazului în echilibru cu suprafața fiind egală cu p. Efectul termic pro mol care însoțește trecerea a încă dn_a moli în stare adsorbită datorită creșterii presiunii cu dp, $\frac{\partial Q}{\partial n_a}$, poartă numele de *căldură diferențială de adsorbție*[1]). Notînd cu Q_a căldura diferențială de adsorbție, rezultă prin definiție :

$$Q_a = \frac{\partial Q}{\partial n_a}. \qquad \text{(XXXVII, 1—1)}$$

Efectul termic ce însoțește adsorbția a n_a moli pe o suprafață neacoperită poartă numele de *căldură integrală de adsorbție*. Dacă se notează cu $\bar{Q}_a$ căldura integrală de adsorbție, atunci prin definiție :

$$\bar{Q}_a = \frac{1}{n_a}\int_0^{n_a} Q_a \, dn_a. \qquad \text{(XXXVII, 1—2)}$$

Operînd în (XXXVII, 1—2) o derivare în raport cu n_a, obținem următoarea relație dintre căldura diferențială de adsorbție și căldura integrală de adsorbție :

$$Q_a = \bar{Q}_a + n_a \frac{\partial \bar{Q}_a}{\partial n_a}. \qquad \text{(XXXVII, 1—3)}$$

Întrucît, potrivit celor arătate, căldura diferențială de adsorbție depinde de cantitatea de substanță adsorbită, indicarea valorii acesteia trebuie să fie însoțită de precizarea valorii gradului de acoperire.

Căldura de adsorbție poate fi determinată experimental atît direct, prin măsurători calorimetrice (în condiții izoterme sau adiabatice) cît și indirect, din izostere de adsorbție sau din izobare de adsorbție.

Conducînd măsurătorile calorimetrice în condiții izoterme astfel încît sistemul supus cercetării să nu efectueze un lucru exterior, pentru o anumită valoare a gradului de acoperire se obține căldura diferențială de adsorbție. Prin prelucrarea izosterelor de adsorbție se poate obține de asemenea o valoare a căldurii de adsorbție apropiată de căldura diferențială de adsorbție. Într-adevăr, condiția echilibrului de adsorbție are forma[2]) :

$$\mu_a - \mu_g = 0, \qquad \text{(XXXVII, 1—4)}$$

în care μ_a și μ_g reprezintă potențialul chimic al gazului și fazei adsorbite, respectiv. Cum $\mu_g = \mu_g\,(T, p)$ și $\mu_a = \mu_a(T, \Gamma)$, condiția (XXXVII,1—4) sub formă diferențială devine :

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right)_\Gamma dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \Gamma}\right)_T d\Gamma - \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right)_p dT - \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_T dp = 0. \qquad \text{(XXXVII, 1—5)}$$

[1]) Erdey-Grúz Tibor, Schay Géza, op. cit., p. 332.
[2]) Erdey-Grúz Tibor, Schay Géza, op. cit., p. 338.

Avînd în vedere că :

— izosterele de adsorbție reprezintă curbe pentru care $\Gamma = \text{const.}$,

— pentru un gaz singular, potențialul chimic este egal cu entalpia liberă, și aplicînd cunoscutele formule din termodinamică[1]), $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S = \frac{G-H}{T}$, H fiind entalpia, expresia (XXXVII, 1—5) conduce la

$$\frac{G_a - H_a}{T} - \frac{G_g - H_g}{T} - \left(\frac{\partial G_g}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\Gamma = 0. \qquad \text{(XXXVII, 1—6)}$$

Observînd pe baza relației (XXXVII, 1—4) că $G_a - G_g = 0$, ținînd seama că $\left(\frac{\partial G_g}{\partial p}\right)_T = V_g \simeq \frac{RT}{p}$[1]), și introducînd notația :

$$-(H_a - H_g) = Q_i, \qquad \text{(XXXVII, 1—7)}$$

relația (XXXVII, 1—6) se retranscrie după cum urmează :

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Gamma = \frac{Q_i}{RT^2}. \qquad \text{(XXXVII, 1—8)}$$

Căldura Q_i astfel introdusă poartă numele de *căldură izosterică de adsorbție* și poate fi determinată prin prelucrarea izosterelor de adsorbție cu ajutorul ecuației (XXXVII, 1—8) de tip Clapeyron-Clausius.

Căldura de adsorbție poate fi determinată și prin prelucrarea izobarelor de adsorbție. Într-adevăr, considerînd că substanța adsorbită are o comportare ideală, potrivit unei cunoscute formule din termodinamică[2]) :

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \Gamma, \qquad \text{(XXXVII, 1—9)}$$

astfel încît :

$$\frac{\partial \mu_a}{\partial \Gamma} = \frac{RT}{\Gamma}. \qquad \text{(XXXVII, 1—10)}$$

Ținînd seama că pentru izobarele de adsorbție, $dp = 0$, precum și de rezultatul precedent, prin prelucrarea expresiei (XXXVII, 1—5) în modul înainte arătat, se obține :

$$\left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_i}{RT^2}. \qquad \text{(XXXVII, 1—11)}$$

Utilizînd deci porțiunile descendente (de echilibru) ale izobarelor de adsorbție, se poate determina o cantitate de căldură practic egală cu căldura izosterică de adsorbție.

---

[1]) Erdey-Grúz Tibor, Schay Géza, „Chimie fizică teoretică", București, 1957, vol. I, p. 409.

[2]) Erdey-Grúz Tibor, Schay Géza, „Chimie fizică teoretică", București, 1958, vol. II, p. 342.

BUPSI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

Între căldura diferențială de adsorbție și căldura izosterică de adsorbție există o relație simplă[1]),

$$Q_i = Q_a + RT. \qquad \text{(XXXVII, 1—12)}$$

În cazul chemosorbției, diferența RT dintre cele două călduri de adsorbție este nesemnificativă, astfel încît practic $Q_i \simeq Q_a$. De asemenea, se cunoaște că diferența dintre căldura izosterică de adsorbție și căldura de adsorbție determinată în condiții adiabatice, în unele cazuri (sistemul rutil-azot la 77°K) nu depășește 1%.

În tabloul XXXVII—1 se redau cîteva valori ale căldurii ce se degajă în urma adsorbției unor gaze simple pe adsorbenți metalici și oxizi[2]).

TABLOUL XXXVII—1

Valori ale căldurii de adsorbție pentru cîteva sisteme adsorbent-adsorbat

Sistemul	Q_a, kcal/mol
CO/Cr_2O_3 la 25°C	12—29
H_2/Cr_2O_3 la 25°C	36—72
$N_2/Fe + Al_2O_3$ (1,3%) la 400°C	35
H_2/Pt la 0°C	10—18
O_2/W la 0°C	43—145

Intervalele relativ largi de variație a căldurii de adsorbție nu se datoresc erorilor experimentale, ci modificării acestei proprietăți a sistemelor adsorbent-adsorbat cu acoperirea suprafeței. În cazul adsorbției oxigenului pe straturi subțiri de cupru, s-a pus în evidență o constanță a căldurii diferențiale de adsorbție ($Q_a \simeq 100$ kcal mol) pînă la acoperirea suprafeței cu un monostrat[3]).

2. CALCULUL CĂLDURII DE CHEMOSORBȚIE

Vom prezenta în continuare cîteva procedee de calcul al căldurii de chemosorbție. Întrucît experiența a arătat că valorile căldurii diferențiale de adsorbție variază cu gradul de acoperire a suprafeței, calculele vor fi operate pentru valori mici ale gradului de acoperire, la care interacția dintre adsorbent și adsorbat nu este perturbată de interacțiile laterale dintre moleculele adsorbite. Rezultatele calculului urmează a fi deci confruntate cu valorile căldurii diferențiale de adsorbție corespunzătoare valorilor mici ale gradului de acoperire.

Primele încercări de calcul al căldurii de adsorbție se bazează pe analogia dintre legăturile superficiale de chemosorbție și legăturile chimice obișnuite. De aceea, vom considera în continuare separat calculul căldurii

---

[1]) A. Clark, op.cit., p. 13, 16.
[2]) J. E. Germain, op.cit., p. 58.
[3]) M. Vass, Teză de doctorat, București, 1970.

de chemosorbție pentru legături superficiale covalente și legături superficiale ionice.

Calculul căldurii de chemosorbție pentru legături superficiale covalente. Prezentăm în continuare o metodă elaborată de Eley[1]), pentru calculul căldurii ce însoțește chemosorbția disociativă a hidrogenului pe suprafețe metalice. Fenomenul poate fi redat cu ajutorul ecuației stoechiometrice:

$$H_2(g) + -\underset{|}{\overset{|}{Me}}-\underset{|}{\overset{|}{Me}}- \rightarrow -\underset{|}{\overset{H}{Me}}-\underset{|}{\overset{H}{Me}}- \qquad \text{(XXXVII, 2—1)}$$

În ipoteza redată prin ecuația (XXXVII, 2—1), potrivit căreia legăturile Me—Me nu sînt modificate în procesul interacției superficiale dintre gaz și suprafață, căldura diferențială de chemosorbție la acoperire nulă, Q_a^0, va fi dată de expresia:

$$Q_a^0 = 2E_{Me-H} - D_{H-H}, \qquad \text{(XXXVII, 2—2)}$$

în care E_{Me-H} și D_{H-H} sînt, respectiv, energia de legătură Me—H și energia de disociere a moleculei de hidrogen. Pentru evaluarea energiei E_{Me-H}, Eley a aplicat ecuația lui Pauling[2]), privind legătura covalentă, la legătura de chemosorbție, în forma:

$$E_{Me-H} = \frac{1}{2}(E_{Me-Me} + D_{H-H}) + 23{,}06\ (\chi^P_{Me} - \chi^P_H)^2, \qquad \text{(XXXVII, 2—3)}$$

în care χ^P reprezintă electronegativitatea după Pauling, iar termenul $23{,}06(\chi^P_{Me} - \chi^P_H)^2$ reprezintă contribuția ionică la valoarea energiei de legătură (E_{Me-H} fiind exprimat în kcal/mol, iar pătratul diferenței $\chi^P_{Me} - \chi^P_H$ fiind exprimat în eV). Energia E_{Me-Me} poate fi evaluată cunoscînd căldura de sublimare a metalului, σ. Într-adevăr, în rețelele cubice cu fețe centrate, caracteristice unui mare număr de metale, fiecare atom este înconjurat de alți 12 atomi la cea mai mică distanță. Ținînd seama că fiecare legătură se stabilește între cîte doi atomi, rezultă:

$$E_{Me-Me} = \frac{2}{12}\sigma.$$

Această formulă a fost utilizată și pentru rețelele cubice centrate intern, la care un atom este înconjurat de alți opt atomi, la distanța cea mai mică, și de alți șase, la distanța imediat următoare. Valoarea diferenței $\chi^P_{Me} - \chi^P_H$ poate fi obținută prin identificarea acesteia cu momentul de dipol al legăturii de chemosorbție corespunzător acoperirii nule,

$$\chi^P_{Me} - \chi^P_H = \mu_0. \qquad \text{(XXXVII, 2—4)}$$

Din punct de vedere experimental, mai ușor accesibile sînt valorile momentului de dipol la saturarea suprafeței cu un strat monomolecular, μ_1. Aces-

[1]) D. D. Eley, *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 34 (1950).
[2]) L. Pauling, „The Nature of the Chemical Bond", Ithaca, New York, 1967, p. 92.

tea se pot obține din măsurători de variație a lucrului de extracție al suprafeței metalice la acoperirea acesteia cu un monostrat (Apendice XIV). Legătura între momentele de dipol μ_0 și μ_1 este dată de relația lui Topping[1]),

$$\mu_0 = \mu_1\left(1 + \frac{9\alpha}{a^3}\right), \qquad \text{(XXXVII, 2—5)}$$

în care α reprezintă polarizabilitatea longitudinală a legăturii, iar a constanta de rețea a suprafeței.

Diferența $\chi^P_{Me} - \chi^P_H$ poate fi apreciată și cu ajutorul tabelei de electronegativități a lui Pauling.

În tabloul XXXVII—1 se compară cîteva valori ale căldurii de chemosorbție a hidrogenului la grad de acoperire nul, Q^0_a, calculate cu ajutorul relației (XXXVII, 2—2), cu valorile căldurii diferențiale de chemosorbție în aceleași condiții de acoperire.

TABLOUL XXXVII—1

Valori calculate și experimentale ale căldurii inițiale de chemosorbție a hidrogenului, în kcal/mol [2])

Metal (Me)	E_{Me-Me}	μ_1, D	Q^0_a (calc.)	Q^0_a (exper.)
Ta	30,7	−0,6	47,3	45
W	33,8	−0,6	50,4	45
Cr	14,9	−0,6	31,5	45
Ni	16,4	−0,2	18,2	31
Fe	16,1	−0,2	17,9	32
Rh	21,7	−0,2	23,5	28
Pt	20,3	+0,6	36,9	30

Întrucît concordanța cu experiența lasă de dorit, nu lipsesc din literatură încercări de îmbunătățire a modelului lui Eley. Astfel, Stevenson[3]) propune utilizarea pentru metal, în locul electronegativității Pauling, a electronegativității Mulliken, χ^M, definită prin relația :

$$\chi^M = \frac{1}{2}(I + A_e), \qquad \text{(XXXVII, 2—6)}$$

în care I și A_e sînt potențialul de ionizare și afinitatea pentru electron[4]), respectiv. Pentru metale, $I = A_e = \varphi$, unde φ este lucrul de extracție, așa încît relația (XXXVII, 2—6) se poate retranscrie în forma :

$$\chi^S_{Me} = 0{,}355\ \varphi. \qquad \text{(XXXVII, 2—7)}$$

---

[1]) R. Topping, *Proc.Roy.Soc.*. A **114**, 67 (1927).
[2]) B. M. W. Trapnell, op.cit., p. 190.
[3]) D. P. Stevenson, *J.Chem.Phys.*, **23**, 203 (1955).
[4]) Vol. I, 1, p. 194.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În relația (XXXVII, 2—7), lucrul de extracție este exprimat în eV, iar factorul 0,355 rezultă din transformarea $\frac{23{,}06 \text{ kcal/mol. e. V}}{65} = 0{,}355$, știind că $\chi^M \simeq 65\chi^P$. Utilizarea valorilor χ^S_{Me}, împreună cu electronegativitățile Pauling pentru substanțele adsorbite, a condus la rezultate în concordanță mai bună cu datele experimentale[1]).

O variantă îmbunătățită a metodei lui Eley în cadrul căreia se ține seama de modificarea legăturii Me—Me prin reconstrucție superficială în urma chemosorbției se datorește lui Miyazaki și Yasumori[2]). Procedeul permite evaluarea căldurii de chemosorbție disociativă pe metale a unor molecule biatomice cu legături multiple, cum sînt oxigenul și hidrogenul, în concordanță bună cu datele experimentale. Astfel, pentru chemosorbția oxigenului pe suprafața fierului, valoarea experimentală a căldurii diferențiale de adsorbție la acoperire nulă este Q_a^0 (exper.) = 136 kcal/mol[3]. Valoarea ce se obține cu ajutorul metodei Eley modificate de cercetătorii japonezi este Q_a^0(calc) = 130 kcal/mol, în acord mulțumitor cu valoarea experimentală.

Calculul căldurii de chemosorbție pentru legături superficiale ionice. În cazul chemosorbției ionice a unei molecule monoatomice pe o suprafață metalică,

$$A(g) + Me(s) \longrightarrow A^+Me^-(s)$$

unde Me(s) și Me^-(s) reprezintă centrul superficial metalic în stare neutră și ionică, respectiv, căldura de chemosorbție poate fi obținută prin însumarea pro mol a energiilor corespunzătoare următoarei succesiuni de transformări[4]) :

Transformarea	*Energia asociată*
— detașarea unui electron periferic al atomului A la infinit,	$-I$
— transferul electronului la suprafața Fermi a metalului,	φ
— deplasarea ionului A^+ la distanța de echilibru r_0 de suprafața metalului,	$\frac{e^2}{4r_0}$

în care I, φ și $\frac{e^2}{4r_0}$ reprezintă energia de ionizare a atomului A, lucrul de extracție al metalului și energia de interacție electrostatică dintre sarcina pozitivă a ionului și imaginea de reflexie a acesteia în planul suprafeței[5]). Potrivit celor arătate, căldura de chemosorbție va fi dată de expresia :

$$Q_a^0 = \left(\varphi - I + \frac{e^2}{4r_0}\right)N. \qquad \text{(XXXVII, 2—8)}$$

---

[1]) A. Clark, op.cit., p. 165.
[2]) E. Miyazaki, I. Yasumori, *Surface Science*, 55, 747 (1976).
[3]) D. Brennan, D. O. Hayword, B. M. W. Trapnell, *Proc.Roy.Soc.*, 263 A. 81 (1960).
[4]) B. M. W. Trapnell, op.cit., p. 187.
[5]) A. Clark, op.cit., p. 169.

BCU IAȘI CENTRAL LIBRARY

Pentru cazul adsorbției anionice a gazului A pe suprafața metalului, un raționament analog conduce la următoarea formulă de calcul a căldurii de chemosorbție:

$$Q_a^0 = \left(-\varphi + A_e + \frac{e^2}{4\,r_0} \right) N, \qquad \text{(XXXVII, 2—9)}$$

în care A_e reprezintă afinitatea pentru electron a atomului A.

Căldura de chemosorbție disociativă și ionică a unui atom A din molecula A_2 pe suprafața metalelor poate fi calculată dacă la membrul al II-lea al formulelor (XXXVII, 2—8) și (XXXVII, 2—9) se adaugă termenul $-\frac{1}{2} D_{AA}$, D_{AA} fiind energia de disociere pro mol a moleculei A_2.

Presupunînd că hidrogenul se adsoarbe ionic pe wolfram potrivit schemei:

$$\frac{1}{2} H_2(g) + W(s) \rightarrow W^- H^+$$

se obține pentru căldura de chemosorbție valoarea $Q_a^0 = -210$ kcal/atom gram. Un asemenea proces puternic endoterm este puțin probabil. Pe de altă parte, calculul căldurii de chemosorbție cationică a metalelor alcaline pe wolfram a condus la valori care, în unele cazuri (sistemul sodiu-wolfram), conduc la rezultate în bun acord cu datele experimentale (tabloul XXXVII—2).

TABLOUL XXXVII—2

Valori calculate și experimentale ale căldurii de ionosorbție a metalelor alcaline, în cal/atom-gram [1])

Sistem	φ	I	$\frac{Ne^2}{4r_0}$	Q_a^0(calc.)	Q_a^0(exper.)
Na pe W	104 000	118 000	44 500	30 500	32 000
K „ „	104 000	99 600	35 900	40 300	—
Cs „ „	104 000	89 400	31 100	45 700	64 000

După Trapnell, valorile Q_a^0 (calc) pot fi îmbunătățite luînd eventual în considerare interacțiile atractive și repulsive de mică distanță față de suprafață.

Calculul căldurii de chemosorbție pentru legături superficiale cu caracter mixt (ionic și covalent). Higuchi, Ree și Eyring[2]) au propus un procedeu cuanto-mecanic variațional pentru evaluarea căldurii de chemosorbție pe suprafețe metalice. Asimilînd complexul superficial cu o moleculă biatomică eteronucleară constînd din atomul adsorbit A și atomul metalic Me, funcția de undă a legăturii de chemosorbție, ψ, poate fi pusă sub forma:

$$\psi = C_i \psi_i + C_c \psi_c, \qquad \text{(XXXVII, 2—10)}$$

---

[1]) B. M. W. Trapnell, op.cit., p. 188.
[2]) I. Higuchi, T. Ree, H. Eyring, *J.Amer.Chem.Soc.*, **79**, 1330 (1957).

în care ψ_i și ψ_c sînt funcții proprii ionică și covalentă, respectiv, iar C_i și C_c sînt constante. Prin minimizarea energiei de legătură în forma derivată din ecuația lui Schrödinger:

$$E = \frac{\int \psi H \overset{*}{\psi} d\tau}{\int \psi \overset{*}{\psi} d\tau} \qquad \text{(XXXVII, 2—11)}$$

în raport cu C_i și C_c, rezultă:

$$\frac{1}{C_i^2} = 1 + \frac{E - H_i}{E - H_c} \qquad \text{(XXXVII, 2—12)}$$

și

$$C_i^2 = 1 - C_c^2, \qquad \text{(XXXVII, 2—13)}$$

unde:

$$H_i = \int \psi_i H \overset{*}{\psi_i} d\tau, \qquad \text{(XXXVII, 2—14)}$$

$$H_c = \int \psi_c H \overset{*}{\psi_c} d\tau. \qquad \text{(XXXVII, 2—15)}$$

Din relația (XXXVII, 2—13) urmează că C_i^2 și C_c^2 reprezintă fracțiunile ionică și covalentă din legătura superficială de chemosorbție. Mai observăm din relația (XXXVII, 2—12) că, pentru $C_i^2 = 1$, $E = H_i$, iar pentru $C_i = 0$, $E = H_c$.

Energia H_i a fost aproximată după cum urmează:

$$H_i = A_e - I + \frac{8}{9}\frac{e^2}{r_0}, \qquad \text{(XXXVII, 2—16)}$$

în care A_e reprezintă afinitatea pentru electron a atomului metalic Me iar I energia de ionizare a atomului A, dacă la formarea legăturii se transferă un electron de la A la Me. Dacă transferul are loc în sens invers, A_e și I reprezintă, respectiv, afinitatea pentru electron a atomului A și energia de ionizare a atomului metalic Me. Relația (XXXVII, 2—16) poate fi comparată cu relațiile (XXXVII, 2—8) și (XXXVII, 2—9). Termenul $\frac{8}{9}\frac{e^2}{r_0}$ rezultă din expresia energiei potențiale de interacție dintre un ion pozitiv și un ion negativ,

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^9},$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru $r = r_0$. Într-adevăr, ținînd seama că $\left.\frac{\partial u(r)}{\partial r}\right|_{r=r_0} = 0$, rezultă :

$$U(r) = \frac{8}{9}\frac{e^2}{r_0}.$$

Energia H_c a fost aproximată cu ajutorul unei formule de forma :

$$H = \frac{1}{2}(E_{\text{Me-Me}} + D_{\text{A-A}}). \qquad \text{(XXXVII, 2—17)}$$

Fracția ionică din legătura de chemosorbție C_i^2 a fost evaluată cu ajutorul relației :

$$C_i^2 = \frac{\mu}{e\, r_0}, \qquad \text{(XXXVII, 2—18)}$$

în care μ este momentul de legătură ce poate fi determinat din variația lucrului de extracție al suprafeței în urma chemosorbției (Apendice XIV).

Distanța de echilibru r_0 se obține prin însumarea razei atomului metalic și a razei covalente a atomului adsorbit.

Exprimînd energiile H_i și H_c pro mol, căldura de chemosorbție la acoperire nulă a gazului format din molecule monoatomice A pe suprafața metalului se calculează după cum urmează :

$$Q_a^0 = E. \qquad \text{(XXXVII, 2—19)}$$

Corespunzător, căldura de chemosorbție disociativă a gazului format din moleculele A_2 va fi dată de relația :

$$Q_a^0 = 2E - D_{\text{A-A}}. \qquad \text{(XXXVII, 2—20)}$$

În tabloul XXXVII—3 sînt prezentate pentru comparație valorile căldurii de chemosorbție la acoperire nulă, calculate după procedeul descris și cele experimentale pentru sistemele Ba—W și H—W. Concordanța

TABLOUL XXXVII—3

Valori experimentale și calculate după Higuchi, Rce și Eyring ale căldurii de chemosorbție la acoperire nulă [1])

Sistem	$\frac{\mu}{D}$	r_0 Å	$E_{\text{Me-Me}}$ kcal/mol	$D_{\text{A-A}}$ kcal/mol	I kcal/mol	A_e kcal/mol	$E = E_{\text{Me-A}}$ kcal/mol	Q_a^0(calc.) kcal/mol	Q_a^0(exper.) kcal/mol
Ba—W	13,4	2,90	54,4	22,7	120,1	104,2	87,0	87,0	83
H—W	0,212	1,67	54,4	103,4	183,9	16,4	80,9	58,4	45

între cele două valori poate fi apreciată ca bună în primul caz și satisfăcătoare în cel de-al doilea.

[1]) P. Culver, F. Tompkins, op.cit.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe baza metodei prezentate s-a putut arăta că legăturile de chemosorbție ale sodiului și potasiului pe wolfram sînt pur ionice, legăturile de chemosorbție ale bariului și stronțiului au un slab caracter covalent (pentru bariu $C_i^2 = 0{,}97$, iar pentru stronțiu $C_i^2 = 0{,}67$), iar legăturile de chemosorbție ale gazelor uzuale pe wolfram sînt covalente cu slabe contribuții ionice ($0{,}02 < C_i^2 < 0{,}09$).

În concluzie, examinarea critică a diferitelor metode de calcul a căldurii de chemosorbție arată că acestea conduc la rezultate concordante, în unele cazuri, cu experiența. Metodele sînt însă susceptibile de îmbunătățiri, avînd în vedere că sînt bazate pe formula empirică a lui Pauling (XXXVII, 2—3) și că nu oglindesc în suficientă măsură specificul fenomenului, reducîndu-l doar la modificarea momentului de dipol al legăturii de chemosorbție[1]).

3. VARIAȚIA CĂLDURII DE CHEMOSORBȚIE CU GRADUL DE ACOPERIRE A SUPRAFEȚEI

Experiența a arătat că efectele termice ale chemosorbției scad pe măsură ce gradul de acoperire a suprafeței crește. Importanța acestui fenomen pentru cataliza eterogenă rezultă din faptul că reactivitatea particulelor chemosorbite este condiționată de formarea unor legături relativ slabe cu suprafața catalizatorilor, legături ce se realizează începînd de la anumite valori ale gradului de acoperire.

Majoritatea datelor experimentale privind modificarea căldurii diferențiale de chemosorbție cu gradul de acoperire sînt descrise prin următoarele relații de dependență $Q_a = Q_a\,(\theta)$[2,3,4]:

$$Q_a = Q_a^0, \qquad \text{(XXXVII, 3—1)}$$

$$Q_a = Q_a^0 - C\theta, \qquad \text{(XXXVII, 3—2)}$$

$$Q_a = Q_a^0 - b\theta^{3/2}, \qquad \text{(XXXVII, 3—3)}$$

$$Q_a = Q_a^0 - \frac{a\theta}{1 + b\theta}, \qquad \text{(XXXVII, 3—4)}$$

$$Q_a = Q_a^0 - \frac{b\theta}{1 + c\theta^{3/2}}, \qquad \text{(XXXVII, 3—5)}$$

$$Q_a = Q_a^0 - \frac{b\theta^{3/2}}{(1 + c\theta)^2}, \qquad \text{(XXXVII, 3—6)}$$

$$Q_a = Q_a^0 - \frac{b\theta^{3/2}}{(1 + c\theta^{3/2})^2}, \qquad \text{(XXXVII, 3—7)}$$

$$Q_a = Q_m - k \ln\theta, \qquad \text{(XXXVII, 3—8)}$$

---

[1]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 503.
[2]) J. H. de Boer, „Chemisorption", ed. W. E. Garner, London, 1957, p. 27.
[3]) S. Z. Roghinski, „Adsorbția i kataliz na neodnorodnîh poverhnostiah", Moskva — Leningrad, 1948, p. 81—111.
[4]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 88—102.

în care Q_a^0 reprezintă căldura diferențială de adsorbție corespunzătoare valorii zero a gradului de acoperire, Q_m valoarea minimă a lui Q_a, corespunzătoare valorii egale cu unitatea a gradului de acoperire, iar b, c și k sînt constante.

Relația (XXXVII, 3—1) în care nu figurează gradul de acoperire θ, se aplică rar și corespunde adsorbției langmuiriene pe suprafețe omogene.

Interpretarea scăderii căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire a suprafeței a format obiectul a numeroase cercetări. Acestea au fost îndreptate cu o pondere mai mare asupra chemosorbției gazelor pe metale. Unele din rezultatele obținute pot fi însă extinse și pentru descrierea interacțiilor dintre gaze și suprafețele semiconductoare. Astăzi se cunosc patru factori responsabili de modificarea căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire. Aceștia urmează a fi analizați în continuare și sînt : neomogenitatea suprafeței, interacțiile superficiale repulsive, modificarea caracterului legăturii de chemosorbție și modificarea lucrului de extracție al electronului sau a numărului electronilor din stratul superficial al adsorbentului cu creșterea gradului de acoperire.

Eterogenitatea suprafeței. După Constable[1]) și Taylor[2]), scăderea căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire se datorește eterogenității suprafeței. Pe o suprafață eterogenă, diferiții centri se ocupă în ordinea scăderii activității lor. Eterogenitatea, în concepția lui Taylor, este legată de faptul că vîrfurile și muchiile cristalelor, defectele de rețea și porii posedă capacități de adsorbție diferite, în general mai mari decît cele corespunzătoare suprafețelor ideale.

Cremer și Flügge[3]) consideră că neomogenitatea energetică a suprafeței se datorește faptului că diferențele dintre energiile diferiților centri ai suprafeței la temperaturile în general ridicate de preparare a catalizatorilor, care corespund unei distribuții de tip Maxwell-Boltzmann, se conservă și la temperaturi mai scăzute. Cu alte cuvinte, aceste distribuții de echilibru îngheață, conducînd astfel la suprafețe eterogene.

După Volkenstein, chemosorbția presupune o reacție între corpusculele ce urmează a fi reținute de către suprafață și microdefecte (vacanțe, valențe anormale etc.). Căldura de chemosorbție rezultă din contribuția acestui proces și din contribuția inversă a procesului de creare a noi microdefecte echivalente cu noi centri de adsorbție. Consumul de energie legat de acest din urmă proces explică scăderea căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire.

Dintre numeroasele experiențe care confirmă existența eterogenității suprafețelor, citățm pe cele referitoare la desorbția oxidului de carbon de pe wolfram. Pe o suprafață policristalină de wolfram s-au putut pune în evidență patru moduri diferite de legare a oxidului de carbon, la care corespund patru valori ale căldurii de desorbție[4,5]).

---

[1]) F. M. Constable, *Proc.Roy.Soc.*, **A 108**, 355 (1925).
[2]) H. S. Taylor, *Proc.Roy.Soc.*, **A 108**, 105 (1925).
[3]) E. Cremer, S. Flügge, *Z.phys.Chem.*, **B 41**, 453 (1939).
[4]) S. Ehrlich, *J.Chem.Phys.*, **34**, 29 (1961).
[5]) P. A. Redhead, *Trans.Faraday Soc.*, **57**, 641 (1961).

Roghinski și Todes[1]) au propus o metodă izotopică diferențială pentru punerea în evidență a eterogenității suprafețelor. Metoda a fost realizată ulterior de către Roghinski și Keier[2]) și constă din adsorbția a două varietăți izotopice ale unui gaz în două etape și desorbția ulterioară a gazului. Dacă desorbția se conduce de asemenea în două etape și suprafața este omogenă, compoziția izotopică a gazului desorbit va fi aceeași în fiecare etapă. Dacă, dimpotrivă, suprafața este eterogenă, fracțiunile de gaz adăugate în prima și a doua etapă a procesului de adsorbție se vor desorbi, respectiv, în a doua și prima etapă a procesului de desorbție. Evident, în cazul suprafețelor eterogene, compoziția izotopică a celor două fracțiuni desorbite va fi diferită și egală cu compoziția izotopică a fracțiunilor adsorbite în cele două trepte.

Din cele arătate, rezultă că o suprafață eterogenă poate fi tratată ca fiind formată dintr-un număr finit de porțiuni elementare, a căror capacitate de adsorbție diferă. Pentru un anumit sistem adsorbent-adsorbat, fiecare asemenea porțiune poate fi caracterizată prin valoarea energiei libere de adsorbție care se modifică de la un centru la altul. În ipoteza simplificatoare[3]) că entropia de adsorbție este aceeași pentru diferitele porțiuni ale suprafeței (numărul gradelor de libertate ale stratului adsorbit nu se modifică cu gradul de acoperire), modificarea energiei libere cu gradul de acoperire este echivalentă cu modificarea căldurii de adsorbție cu gradul de acoperire.

Să presupunem că diferitele porțiuni elementare ale suprafeței sînt caracterizate de valori ale căldurii de adsorbție situate între o valoare maximă Q_0 și una minimă Q_1, cărora le corespund coeficienții de adsorbție din ecuația lui Langmuir cu valori între $b_0 = b_{max}$ și $b_1 = b_{min}$.

Potrivit teoriei statistice a echilibrului de adsorbție elaborată de Langmuir[4]) și dezvoltată de Roghinski[5]), în cazul suprafețelor „cristaline" — cu un număr relativ mic de grupe de centri pe care adsorbția are loc cu aceeași energie — gradul total de acoperire poate fi exprimat prin suma :

$$\theta = \sum_i \theta_i = \sum_i \frac{b_i p}{1 + b_i p}, \qquad \text{(XXXVII, 3—9)}$$

în care θ_i este gradul de acoperire local, corespunzător unui grup de centri pentru care căldura de adsorbție are aceeași valoare Q_i, iar p presiunea de echilibru. Tratarea statistică a adsorbției pe suprafețe neomogene presupune deci valabilitatea izotermei lui Langmuir ca izotermă locală. Pentru suprafețele „amorfe" cu un mare număr de porțiuni caracterizate

---

[1]) S. Z. Roghinski, V. M. Todes, *Acta physicochim. URSS*, **21**, 519 (1946); *Problemi kinetiki i kataliza*, **7**, 248 (1949).

[2]) N. P. Keier, S. Z. Roghinski, *Doklady.Akad.Nauk SSSR*, 57 (1947); *Problemi kinetiki i kataliza*, **7**, 410 (1949); *Izvest.Akad.Nauk SSSR, Otdel.khim. Nauk*, 27 (1950).

[3]) F. Sweet, E. K. Rideal, „Actes du II-ème Congrès Intern. de Catalyse", Paris, 1961, V. 1, p. 375.

[4]) I. Langmuir, *J.Amer.Chem.Soc.*, **40**, 1361 (1918).

[5]) S. Z. Roghinski, op.cit.

printr-o variație continuă a capacității de adsorbție, suma (XXXVII, 3—9) se transformă în integrala :

$$\theta = \int_0^1 \frac{b_i p}{1 + b_i p} \, ds, \qquad \text{(XXXVII, 3—10)}$$

s fiind un parametru care caracterizează fracțiunea centrilor de tip i de pe suprafață (în locul coeficientului b_i se poate pune b_s, indicii i și s fiind echivalenți).

Evident,

$$s = s(Q) \qquad \text{(XXXVII, 3—11)}$$

și

$$ds = \psi(Q)dQ, \qquad \text{(XXXVII, 3—12)}$$

în care $\psi(Q)$ reprezintă funcția de distribuție a căldurilor de adsorbție. Căldura Q nu caracterizează o anumită acoperire a suprafeței, ci energia de adsorbție pe anumiți centri. De aceea, pentru a nu fi confundată cu căldura izosterică de adsorbție, căldura Q a fost denumită *căldură caracteristică de adsorbție*[1]).

Funcția (XXXVII, 3—11) fiind continuă și monotonă, există și dependența inversă :

$$Q_s = Q(s). \qquad \text{(XXXVII, 3—13)}$$

De asemenea, avînd în vedere semnificația coeficientului de adsorbție dată în relația (XXXV, 1—10), potrivit căreia acesta reprezintă constanta de echilibru a adsorbției și, ca atare, depinde de căldura de adsorbție, rezultă :

$$b_s = b(s). \qquad \text{(XXXVII, 3—14)}$$

Ținînd seama de relațiile (XXXVII, 3—11)—(XXXVII, 3—14), integrala (XXXVII, 3—10) ia forma :

$$\theta = \int_{Q_1}^{Q_0} \frac{b(Q)p}{1 + b(Q)p} \psi(Q)dQ_s \qquad \text{(XXXVII, 3—15)}$$

Pentru diferite forme ale funcției $\psi(Q)$ se obțin diferite izoterme de adsorbție și, corespunzător, diferite relații de dependență a căldurii de chemosorbție de gradul de acoperire (Apendice XV). Pentru cazul cînd forma complicată a funcției de distribuție $\psi(Q)$ determină dificultăți de integrare, Roghinski[2]) a propus un procedeu aproximativ pentru stabilirea izotermei de adsorbție. Acesta se bazează pe analiza formei funcției $\theta(p, Q)$ din expresia (XXXVII, 3—15), transcrisă după cum urmează :

$$\theta = \int_{Q_1}^{Q_0} \theta(p,Q)\psi(Q)dQ \qquad \text{(XXXVII, 3—16)}$$

---

[1]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 90.
[2]) S. Z. Roghinski, op. cit.

Ținînd seama de dependența coeficientului de adsorbție (constantei de echilibru a adsorbției) de căldura de adsorbție ($b = b_0\, e^{\frac{Q}{RT}}$), funcția $\theta(p,Q)$ are forma:

$$\theta(p,Q) = \frac{b_0 p\, e^{\frac{Q}{RT}}}{1 + b_0 p e^{\frac{Q}{RT}}} \qquad \text{(XXXVII, 3—17)}$$

și prezintă un punct de inflexiune. Într-adevăr, din anularea expresiei:

$$\frac{d^2\theta(p,\, Q)}{dQ^2} = \frac{1}{RT^2} \frac{b_0 p\, e^{\frac{Q}{RT}}}{(1 + b_0 p e^{\frac{Q}{RT}})^3} (1 - b_0 p e^{\frac{Q}{RT}}), \qquad \text{(XXXVII, 3—18)}$$

se obține:

$$Q_{infl} = -\, RT \ln b_0 p. \qquad \text{(XXXVII, 3—19)}$$

Introducînd acest rezultat în (XXXVII, 3—17), se găsește următoarea valoare pentru ordonata punctului de inflexiune:

$$\theta = 0{,}5. \qquad \text{(XXXVII, 3—20)}$$

Pentru $p = \text{const.}$, dependența $\theta = \theta(Q)$ are forma redată de figura XXXVII—2. Aspectul simetric al curbei în raport cu punctul de in

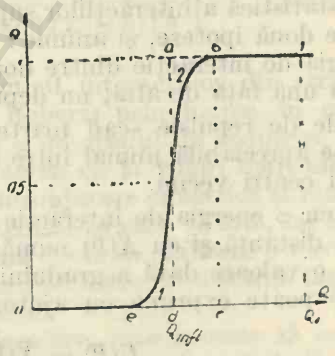


Fig. XXXVII—2. — Reprezentarea grafică a funcției: $\theta(Q)$ pentru $p = \text{const.}$

flexiune sugerează egalitatea suprafețelor notate cu 1 și 2. În asemenea condiții, aria cuprinsă între curba $\theta = \theta(Q)$ și dreptele $\theta = 0$, $\theta = 1$, $Q = Q_1$, poate fi înlocuită cu aria delimitată de dreptele $\theta = 0$, $\theta = 1$, $Q = Q_{infl}$ și $Q = Q_1$. Cu alte cuvinte, se poate considera că pentru $Q < Q_{infl}$, $\theta = 0$, iar pentru $Q > Q_{infl}$, $\theta = 1$, așa încît relația (XXXVII, 3—16), ia forma simplă:

$$\theta = \int_{Q_{infl}}^{Q_0} \psi(Q)\, dQ \qquad \text{(XXXVII, 3—21)}$$

sau

$$\theta = \int_{-RT \ln c_0 p}^{Q_0} \psi(Q)\, dQ, \qquad \text{(XXXVII, 3—21')}$$

care poate fi utilizată pentru stabilirea izotermelor de adsorbție pe suprafețe neomogene.

Interacțiile superficiale repulsive. Ipoteza, verificată dealtfel, privind eterogenitatea suprafeței, nu a putut să redea integral variația importantă a căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire. De aceea, Roberts[1]) a sugerat că interacțiile superficiale repulsive sînt responsabile de scăderea căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire. Căldura de chemosorbție, Q_a, ce revine unei molecule la o valoare a gradului de acoperire egală cu θ, se poate exprima cu ajutorul relației [2]):

$$Q_a = u - \frac{\partial U}{\partial (n_s \theta)}, \qquad \text{(XXXVII, 3—22)}$$

în care u reprezintă energia moleculei în fază de gaz, n_s numărul total de centri superficiali, iar U energia totală a moleculelor aflate deja în stratul adsorbit. Energia U poate fi pusă sub forma :

$$U = U_0 + U(\theta), \qquad \text{(XXXVII, 3—23)}$$

U_0 fiind energia moleculelor adsorbite în absența interacției, iar $U(\theta)$ energia de interacție dintre moleculele adsorbite.

Teoria statistică a interacțiilor superficiale, în forma sa simplificată, se bazează pe două ipoteze, și anume :

— energia de interacție dintre două corpuscule adsorbite la o anumită distanță una față de alta, nu depinde de ocuparea centrilor vecini;

— forțele de repulsie scad foarte repede cu distanța, astfel încît interacția este apreciabilă numai între corpusculele care se găsesc pe cei mai apropiați centri vecini.

Notînd cu φ energia de interacție dintre două corpuscule vecine la cea mai mică distanță și cu $\bar{X}(\theta)$ numărul mijlociu de perechi care interacționează la o valoare dată a gradului de acoperire θ, energia de interacție $U(\theta)$ se poate exprima cu ajutorul relației evidente :

$$U(\theta) = \bar{X}(\theta)\, \varphi. \qquad \text{(XXXVII, 3—24)}$$

Pentru a obține dependența căldurii Q_a de gradul de acoperire, se caută forma funcției $\bar{X}(\theta)$ care se introduce în (XXXVII, 3—24). Funcția $U(\theta)$ astfel obținută se introduce în relațiile (XXXVII, 3—23) și (XXXVII, 3—22). Redăm în continuare rezultatele unui astfel de calcul al interacțiilor în straturi imobile :

---

[1]) J. K. Roberts, *Proc.Roy.Soc.*, A **152**, 445 (1935).
[2]) B. M. W. Trapnell, op.cit., p. 199—206.

a) pentru cazul cînd moleculele adsorbite ocupă cîte un centru, se obține relația de forma (XXXVII, 3—2):

$$Q_a = Q_0 - z\varphi\theta, \qquad \text{(XXXVII, 3—25)}$$

în care z reprezintă numărul de centri din imediata vecinătate a unui centru dat;

b) pentru cazul adsorbției disociative în două particule, fiecare ocupînd cîte un centru,

$$Q_a = Q_0 - (z-1)^2 \frac{2z-\theta}{(z-\theta)^2}\theta\varphi. \qquad \text{(XXXVII, 3—26)}$$

Extensiunea calculelor pentru cuprinderea interacțiilor în straturi mobile[1]) a permis obținerea următoarelor relații pentru variația căldurii de adsorbție cu gradul de acoperire:

a) pentru cazul cînd moleculele adsorbite ocupă cîte un centru:

$$Q_a = Q_0 - \frac{1}{2}z\varphi\left\{1 - \frac{1-2\theta}{[1-4(1-\eta)\theta(1-\theta)]^{1/2}}\right\}, \qquad \text{(XXXVII, 3—27)}$$

în care $\eta = e^{-\frac{\varphi}{RT}}$;

b) pentru cazul adsorbției disociative în două particule, fiecare ocupînd cîte un centru:

$$Q_a = Q_0 - z\varphi\left\{1 - \frac{1-2\theta}{[1-4(1-\eta)\theta(1-\theta)]^{1/2}}\right\}. \qquad \text{(XXXVII, 3—28)}$$

Un calcul statistic mai exact al interacțiilor din stratul adsorbit a fost efectuat de către Miller și Roberts prin luarea în considerare a dependenței energiei de interacție φ de gradul de acoperire θ. Existența unei dependențe $\varphi(\theta)$ rezultă din aceea că la valori mari ale gradului de acoperire, o corpusculă tinde la o înconjurare simetrică și rămîne în punctul cel mai de jos al gropii de potențial în care se află, iar la valori mici ale gradului de acoperire, corpuscula tinde să realizeze o înconjurare nesimetrică și părăsește groapa de potențial, astfel că distanța față de celelalte corpuscule ce o repulsionează crește.

În calculul interacțiilor moleculare, este necesar să se considere și forțele de repulsie ce acționează la distanțe mai mari decît distanța dintre două corpuscule adsorbite pe doi centri vecini. Acestea sînt condiționate de interacțiile dintre dipolii ce formează stratul superficial. Energia mijlocie de interacție repulsivă a doi dipoli avînd momentul $\mu(\theta)$, separați prin distanța r, este dată de relația:

$$U(\theta) = \frac{\mu^2(\theta)}{2r^3}. \qquad \text{(XXXVII, 3—29)}$$

---

[1]) J. S. Wang, *Proc.Roy.Soc.*, A **161**, 127 (1937).

Luarea în considerare a micșorării momentului de dipol cu creșterea gradului de acoperire a suprafeței în cazul straturilor imobile conduce la curbe descrise de relația (XXXVII, 3—3), iar în cazul straturilor mobile, la curbe sigmoide descrise de relațiile (XXXVII, 3 — 6) și (XXXVII, 3—7).

Pentru stabilirea ecuațiilor ce redau izotermele de adsorbție corespunzătoare interacțiilor dintre corpuscule adsorbite, se pot utiliza ecuația de stare a filmului bidimensional adsorbit și ecuația lui Gibbs care leagă presiunea Π a filmului de presiunea adsorbatului gazos în echilibru cu suprafața.

Ecuația de stare a filmului bidimensional poate fi aplicată în forma van der Waals:

$$(\Pi - \alpha \Gamma^2)(\Gamma^{-1} - \beta) = RT, \qquad \text{(XXXVII, 3—30)}$$

α și β fiind constantele ce redau interacțiile superficiale și suprafața incompresibilă a moleculelor, sau, în forma virială [1,2,3,4]),

$$\Pi = \Gamma nkT(1 + NB\Gamma + \ldots), \qquad \text{(XXXVII, 3—31)}$$

în care

$$B = \frac{1}{2}\int_0^\infty (1 - e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}})\, 2\pi r\, dr. \qquad \text{(XXXVII, 3—32)}$$

Ecuația izotermei lui Gibbs are forma[5])

$$\frac{d\Pi}{\Gamma} = RT\, d \ln p. \qquad \text{(XXXVII, 3—33)}$$

Introducînd în (XXXVII, 3—33) funcția $\Pi(\Gamma)$ ce rezultă din (XXXVII, 3—30) sau (XXXVII, 3—31) și integrînd, rezultă ecuațiile izotermelor de adsorbție. Astfel, utilizînd ecuația de stare (XXXVII, 3—31), se obține următoarea ecuație a izotermei de adsorbție[6]):

$$\theta = \frac{1}{A} \ln b \cdot p - \frac{1}{A} \ln \theta, \qquad \text{(XXXVII, 3—34)}$$

în care b reprezintă coeficientul de adsorbție iar $A = 2BL$, L fiind numărul centrilor de adsorbție pe unitatea de suprafață.

---

[1]) Vol. II, 1, p. 414.

[2]) O.M. Poltorak, „Lekții po teorii gheteroghennogo kataliza", Moskva, 1968, p. 29.

[3]) V. F. Kiselev, op.cit., p. 52.

[4]) R. Fowler, F. A. Guggenheim, „Statistical Thermodynamics", Cambridge, 1956, p. 425.

[5]) S. J. Gregg, K. S. W. Sing, op.cit., p. 265.

[6]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 126.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Modificarea caracterului legăturii superficiale cu creșterea gradului de acoperire. După Dowden[1]), suprafața curată a metalelor tranziționale de tip *d* conține orbitale *dsp* hibride libere, responsabile pentru formarea legăturilor de chemosorbție. Pe măsură ce suprafața se acoperă, aceste orbitale se consumă și continuarea fenomenului necesită ruperea endotermă a legăturilor Me—Me, determinînd astfel valori nete ale căldurii de chemosorbție inferioare valorilor inițiale.

Cercetările privind adsorbția potasiului pe wolfram prin metoda emisiei în cîmp[2]) au arătat că momentul de dipol calculat din variația lucrului de extracție scade cu creșterea gradului de acoperire. Rezultatele obținute indică o tranziție de la legătura ionică la legătura metalică. Întrucît, după cum vom arăta în continuare, momentul de dipol intervine în dependența $Q(\theta)$, urmează că și modificarea caracterului legăturii de chemosorbție constituie una din cauzele variației căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire.

Modificarea lucrului de extracție al electronului cu creșterea gradului de acoperire. După de Boer[3]), scăderea căldurii de chemosorbție în urma acoperirii suprafeței se datorește modificării lucrului de extracție al adsorbentului, modificare ce depinde de gradul de acoperire. Așa, de exemplu, în urma chemosorbției atomilor metalelor alcalino-pămîntoase sub formă de ioni pozitivi, potențialul de suprafață scade cu cantitatea $\Delta\chi$ dată de relația (2) din Apendice XIV. În asemenea condiții, variația căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire poate fi exprimată cu ajutorul formulelor:

$$Q = Q_0 - e\Delta\chi$$

sau

$$Q = Q_0 - 4\pi e n_s \theta \mu. \qquad \text{(XXXVII, 3—35)}$$

Relația (XXXVII, 3—35) are forma (XXXVII, 3—2) cu $Q_a^0 = Q_0$ și $C = 4\pi e n_s \vartheta\mu$, și descrie în mod satisfăcător unele date privind variația căldurii de adsorbție a hidrogenului pe metale cu gradul de acoperire [4]). În scopul îmbunătățirii rezultatelor obținute, asimilînd stratul superficial de dipoli cu o distribuție discretă de sarcini, de Boer ajunge la următoarea relație pentru dependența căldurii de chemosorbție de gradul de acoperire:

$$Q = Q_0 - 4\pi(n_s \theta)^{3/2} \mu^2, \qquad \text{(XXXVII, 3—36)}$$

care este o formă a ecuației (XXXVII, 3—3) cu $Q_a^0 = Q_0$ și $b = 4\pi n_s^{3/2} \mu^2$. Calculele au putut fi îmbunătățite în continuare, ținînd seama de depolarizarea mutuală a dipolilor cu creșterea gradului de acoperire, adică de depedența $\mu(\theta)$[4]). În cazul straturilor imobile și mobile, luarea în considerare a efectului de depolarizare a condus la relațiile (XXXVII, 3—6) și (XXXVII, 3—7), respectiv.

Ipoteza formării pe suprafața adsorbentului a unui strat dublu electric cu o distribuție omogenă de sarcini a condus pe Boudart [5]) la

---

[1]) A. Clark, op.cit., p. 174.
[2]) R. Gomer, *Discuss.Faraday Soc.*, **41**, 14 (1966).
[3]) J. H. de Boer, op.cit.
[4]) J. C. P. Mignolet, *J.Chem.Phys.*, 23, 753 (1955).
[5]) M. Boudart, *J.Amer.Chem.Soc.*, **74**, 3556 (1952).

stabilirea următoarei legături între scăderea căldurii de chemosorbție, ΔQ, și modificarea potențialului de suprafață, $\Delta\chi$[1]):

$$\Delta Q = \frac{1}{2} e \Delta\chi. \qquad \text{(XXXVII, 3—37)}$$

Boudart a atribuit modificarea căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire al suprafeței unei așa-numite eterogenități induse, ce se realizează prin intermediul gazului electronic al adsorbentului[2]) (în lipsa interacțiilor directe dintre corpusculele adsorbite, acestea interacționează prin intermediul gazului electronic).

Modificarea densității electronilor din stratul superficial al metalelor cu creșterea gradului de acoperire. Existența unei dependențe $Q_a = Q_a(\theta)$ în cazul metalelor a fost atribuită de Temkin [3]) modificării energiei cinetice a electronilor din stratul superficial al adsorbentului, în urma modificării numărului lor prin chemosorbție. Pentru tratarea cantitativă a problemei, Temkin a utilizat modelul gazului electronic după Sommerfeld, cu deosebirea că acest gaz a fost considerat bidimensional, pentru a ține seama că numai electronii superficiali sînt interesați în fenomenul de chemosorbție. Un raționament statistic relativ simplu a condus la următoarea relație dintre căldura de chemosorbție pro corpuscul și gradul de acoperire:

$$q = q_0 - \frac{h^2 n_s}{4\pi m}\theta. \qquad \text{(XXXVII, 3—38)}$$

Cum $\theta = \dfrac{\dfrac{\mathcal{N}}{S}}{n_s}$, $\mathcal{N}$ fiind numărul de atomi adsorbiți pe suprafața S, relația (XXXVII, 3—38) se poate transcrie pro atom-gram în formele:

$$Q_a = Q_0 - \frac{h^2}{4\pi m} N \frac{\mathcal{N}}{S} \qquad \text{(XXXVII, 3—39)}$$

sau

$$Q_a = Q_0 - \frac{h^2 n_s N}{4\pi m}\theta. \qquad \text{(XXXVII, 3—40)}$$

S-a regăsit astfel legea liniară (XXXVII, 3—2), constanta C avînd semnificația:

$$C = \frac{h^2 n_s N}{4\pi m}. \qquad \text{(XXXVII, 3—41)}$$

---

[1]) De remarcat că indiferent de încărcarea electrică a corpusculelor adsorbite, $\Delta\chi$ și ΔQ cresc cu acoperirea. Într-adevăr, dacă atomii adsorbiți (adatomii) sînt încărcați pozitiv pe măsura creșterii acoperirii, electronii transferați suprafeței vor avea o tendință progresivă de a fi recedați. În cazul unei încărcări negative a atomilor, acoperirea progresivă a suprafeței determină o tendință inversă de retransfer a electronilor către suprafață.

[2]) M. Boudart, *J.Amer.Chem.Soc.*, **74**, 1531 (1952).

[3]) M. I. Temkin, „Voprosî himiceskoi kinetiki, kataliza i reakționnoi sposobnosti", Moskva, 1955, p. 484.

Calculul valorii aproximative a termenului $\frac{h^2}{4\pi m}\frac{\mathcal{N}}{S}$ pentru acoperirea totală a suprafeței cu un strat monoatomic conduce la valoarea $3{,}8 \cdot 10^{-12}$ erg/atom sau 56 kcal/atom-gram. Valoarea care se obține experimental pentru chemosorbția hidrogenului pe wolfram este 13,5 kcal/atom-gram[1]). Pentru chemosorbția azotului pe fier, căldura diferențială de chemosorbție variază de la 53 kcal/mol la 39 kcal/mol, deci cu 7 kcal/atom-gram[2]). Din analiza acestor exemple, rezultă că valorile calculate pentru variația totală a căldurii de adsorbție cu gradul de acoperire depășesc de cîteva ori pe cele experimentale.

Pentru îmbunătățirea modelului, Temkin propune utilizarea masei efective a electronului $\overset{*}{m}$ în locul masei electronului liber m.

Modelul gazului electronic bidimensional a fost supus criticii pentru neconcordanța cu datele experimentale[3]) și pentru că formula (XXXVII, 3—38) nu oglindește în suficientă măsură specificul chemosorbției[4,5]). În cadrul unei tentative de reconsiderare a modelului pentru a reda cît mai adecvat datele experimentale, s-a pornit de la observația că raționamentul inițial al lui Temkin a fost desfășurat în ipoteza tacită că electronii a căror energie cinetică variază în urma chemosorbției se găsesc în stări cuantice s. Este însă îndeobște cunoscut faptul că, în cazul metalelor tranziționale, electronii d sînt aceia ce mijlocesc fenomenul de chemosorbție. Ținînd seama de cele arătate, pe baza unui model mai general al gazului electronic bidimensional, s-a ajuns la următoarele formule pentru variația căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire (Apendice XVI)[6]):

$$q = q_0 - \frac{h^2 n_s \theta}{4\pi mg}, \qquad \text{(XXXVII, 3—38')}$$

$$Q_a = Q_0 - \frac{h^2}{4\pi mg} N \frac{\mathcal{N}}{S}, \qquad \text{(XXXVII, 3—39')}$$

$$Q_a = Q_0 - \frac{h^2 n_s N}{4\pi mg}\theta, \qquad \text{(XXXVII, 3—40')}$$

în care g reprezintă gradul de degenerare orbitală a nivelului atomic implicat în chemosorbție. Pentru $g = 1$, formulele obținute conduc la formulele inițiale ale lui Temkin. În cazul metalelor tranziționale, $g = 5$ și formula (XXXVII, 3—39') ia forma particulară:

$$Q_a = Q_0 - \frac{N h^2}{20\pi m}\frac{\mathcal{N}}{S}. \qquad \text{(XXXVII, 3—42)}$$

---

1) J. K. Roberts, „Some Problems in Adsorption", 1939, p. 19 (citat de Temkin).
2) A. E. Romanușkina, S. L. Kiperman, M. I. Temkin, *Zhur.fiz. Khim.*, **27**, 1181 (1953).
3) M. Boudart, *J.Amer.Chem.Soc.*, **74**, 3556 (1952).
4) J. H. de Boer, *Adv.Catalysis*, **1**, 18 (1956).
5) P. M. Gundry, E. C. Tompkins, *Quart. Rev.*, **14**, 257 (1960).
6) E. Segal, *Rev.Roumaine Chim.*, **14**, 45 (1969).

Considerînd acoperirea totală a suprafețelor metalice cu un strat monomolecular și ținînd seama că metalele expun gazelor fețele de indici mici, în special fața (100), pe baza formulei (XXXVII, 3—42), pentru adsorbția hidrogenului pe unele metale tranziționale, se obțin valorile diferenței $Q_a - Q_0$ redate în tabloul XXXVII—4. În același tablou sînt redate, pentru comparație, valorile experimentale ale aceleiași diferențe:

TABLOUL XXXVII—4

Valorile diferenței $Q_a - Q_0$, în kcal/atom-gram H, *calculate și experimentale*

Sistem	$Q_a - Q_0$ (calc.)	$Q_a - Q_0$ (exper)	Referința
Hidrogen — wolfram	14,2	13,5	[1]
Hidrogen — tantal	13,1	12	[2]
Hidrogen — nichel	18,1	14	[3]
Hidrogen — fier	17,6	11,5	[4]

Pentru adsorbția unor gaze constînd din molecule mai complicate, capabile de a angaja legături multiple pe suprafață, aplicarea formulei (XXXVII, 3—42) a condus de asemenea la rezultate în acord satisfăcător cu experiența.

În concluzie, reconsiderarea critică a modelului gazului electronic bidimensional conduce pentru unele sisteme la rezultate verificate mulțumitor de datele experimentale privind variația căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire.

[1] J. K. Roberts, op.cit.
[2] O. Beeck, *Discuss.Faraday Soc.*, **8**, 118 (1950).
[3] R. F. Klemperer, F. S. Stone, *Proc.Roy.Soc.*, A 243, 375 (1957).
[4] J. Bagg, F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1071 (1955).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXXVIII

CINETICA ADSORBȚIEI ȘI DESORBȚIEI

1. CINETICA ADSORBȚIEI ȘI DESORBȚIEI PE SUPRAFEȚE OMOGENE

Viteza adsorbției tip Langmuir nedisociative pe suprafețe omogene ascultă de legea simplă:

$$v_a = k_a \; P \; (1 - \vartheta). \qquad \text{(XXXV, 1–6)}$$

Introducînd notația $k_a P = \overset{*}{k}_a$ și exprimînd viteza de adsorbție prin variația gradului de acoperire în unitatea de timp $\left(v_a = \frac{\partial \vartheta}{\partial t}\right)$, din legea de viteză (XXXV, 1–6) se obține ecuația cinetică diferențială:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \overset{*}{k}_a (1 - \vartheta). \qquad \text{(XXXVIII, 1–1)}$$

Prin integrare, se obține următoarea lege de variație a gradului de acoperire în timp:

$$\vartheta = 1 - e^{-\overset{*}{k}_a t} \qquad \text{(XXXVIII, 1–2)}$$

Dacă adsorbția este reversibilă, viteza netă de adsorbție, v, va fi dată de diferența:

$$v = v_a - v_d, \qquad \text{(XXXVIII, 1–3)}$$

în care

$$v = \frac{d\vartheta}{dt}, \qquad \text{(XXXVIII, 1–4)}$$

$$v_a = \overset{*}{k}_a (1 - \vartheta), \qquad \text{(XXXVIII, 1–5)}$$

$$v_d = k_d \vartheta. \qquad \text{(XXXVIII, 1–6)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de relațiile (XXXVIII, 1—4) — (XXXVIII, 1—6), expresia (XXXVIII, 1—3) ia forma ecuației cinetice diferențiale:

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \overset{*}{k}_a (1 - \vartheta) - k_d, \qquad \text{(XXXVIII, 1—7)}$$

a cărei integrare conduce la[1]):

$$\vartheta = \theta \left[1 - e^{-(\overset{*}{k}_a + k_d)t}\right]. \qquad \text{(XXXVIII, 1—8)}$$

În cazul adsorbției disociative și ireversibile în r corpuscule, vitezele de adsorbție și desorbție se obțin prin generalizarea relațiilor (XXXVIII, 1—5) și (XXXVIII, 1—6). Rezultă astfel:

$$v_a = \overset{*}{k}_a (1 - \vartheta)^r, \qquad \text{(XXXVIII, 1—9)}$$

$$v_d = k_d \vartheta^r. \qquad \text{(XXXVIII, 1—10)}$$

Relațiile (XXXVIII, 1—5) și (XXXVIII, 1—9) pot fi generalizate, ținînd seama că viteza de adsorbție depinde de:

— numărul ciocnirilor moleculelor de adsorbat în unitatea de timp pe unitatea de suprafață a adsorbentului, factor a cărui contribuție este: $\frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}$;

— probabilitatea ca o astfel de ciocnire cu suprafața să fie activă, $e^{-\frac{E}{RT}}$;

— probabilitatea σ ca o corpusculă activă care ciocnește suprafața să rămînă în stare adsorbită, denumită în mod curent *coeficient de condensare*;

— probabilitatea ca moleculele adsorbentului să se ciocnească cu centrii superficiali vacanți, $f(\vartheta)$.

Expresia generală a vitezei de adsorbție are deci forma[2]):

$$v_a = \sigma \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} e^{-\frac{E}{RT}} f(\vartheta). \qquad \text{(XXXVIII, 1—11)}$$

Pentru adsorbția nedisociativă $f(\vartheta) = 1 - \vartheta$, iar pentru adsorbția disociativă, $f(\vartheta) = (1 - \vartheta)^r$.

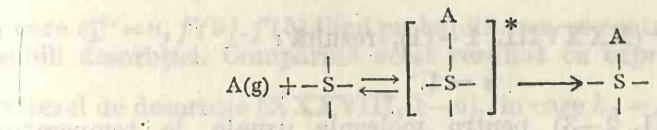
---

[1]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 78.
[2]) B. M. W. Trapnell, op.cit., p. 68,115.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. CINETICA ADSORBȚIEI ȘI DESORBȚIEI ÎN LUMINA TEORIEI COMPLEXULUI ACTIVAT

Potrivit teoriei complexului activat, viteza adsorbției tip Langmuir nedisociative,



este descrisă de expresia:

$$v_a = \frac{kT}{h} \frac{\overset{*}{F}_A}{F_A F_S} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} c_g c_s \qquad \text{(XXXVIII, 2—1)}$$

în care:

$$c_s = n_s f(\vartheta),$$

n_s fiind numărul centrilor superficiali pe unitatea de suprafață,

$$c_g = \frac{N_g}{V} = \frac{P}{kT},$$

$F_A = \left(\frac{2\pi\, mkT}{h^2}\right)^{3/2} b_A$, factorul b_A redînd contribuțiile rotaționale și vibraționale;

$F_S = 1$ (funcția de partiție a centrilor superficiali conține factori vibrationali apropiați de unitate);

$\overset{*}{F}_A =$ 1, pentru adsorbția imobilă, cînd funcția de partiție se reduce la factori vibrationali apropiați de unitate;

$\frac{2\pi\, mkT\, 1\, b_A}{h^2 \quad n_s}$, pentru adsorbția mobilă, în ipoteza că starea de tranziție este caracterizată de aceleași contribuții rotaționale și vibraționale ca și moleculele adsorbatului.

Ținînd seama de cele arătate, particularizarea expresiei (XXXVIII, 2—1) pentru adsorbția imobilă conduce la:

$$v_a = n_s \frac{h^2}{(2\pi\, mkT)^{3/2}} \frac{f(\vartheta)}{b_A} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} P. \qquad \text{(XXXVIII, 2—2)}$$

Prin comparația acestui rezultat cu relația (XXXVIII, 1—11), se obține:

$$\sigma = \frac{n_s h^2}{b_A 2\pi\, mkT}. \qquad \text{(XXXVIII, 2—3)}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

În cazul adsorbției mobile, expresia (XXXVIII, 2—1) se particularizează în forma :

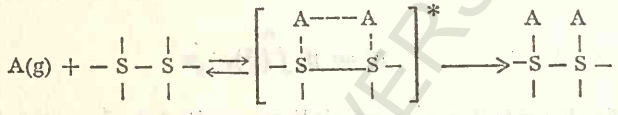
$$v_a = \frac{P}{(2\pi\, mkT)^{1/2}} f(\vartheta)\, e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}. \qquad \text{(XXXVIII, 2—4)}$$

Prin comparație cu (XXXVIII, 1—11), rezultă :

$$\sigma = 1.$$

Formula (XXXVIII, 2—3) pentru molecule uzuale, la temperatura camerei și $n_s = 10^{15}$ cm^{-2}, conduce la valoarea $\sigma \simeq 10^{-5}$. Teoria complexului activat prevede deci valori mai mari pentru viteza adsorbției mobile.

Cît privește viteza adsorbției disociative :



menționăm doar faptul că aceasta este redată formal tot de ecuația (XXXVIII, 2—1).

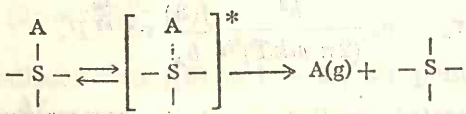
În tabloul XXXVIII—1, se compară valorile vitezelor de chemosorbție ale azotului și hidrogenului pe un catalizator constînd din oxizi de fier și aluminiu, în cm$^{-2}\cdot$s^{-1}, calculate pe baza teoriei complexului activat (în calcule s-a introdus valoarea experimentală a energiei de activare) cu valorile experimentale[1]). Avînd în vedere aproximațiile de calcul și erorile experimentale, concordanța poate fi apreciată ca satisfăcătoare.

TABLOUL XXXVIII—1

Valorile calculate și experimentale ale vitezei de chemosorbție

Gaz	T,°K	E_a kcal/mol	v_a	
			calc.	exper.
N_2	544	14,4	$3{,}58\cdot10^{17}$	$3{,}4\cdot10^{16}$
H_2	194,5	10,4	$5{,}7\cdot10^{15}$	$1{,}8\cdot10^{17}$

Viteza desorbției neasociative :



---

[1]) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, „Teoria absoliutnîh skorostei reakții", traducere din l. engleză, Moskva, 1948, p. 341.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

potrivit teoriei complexului activat, este dată de expresia:

$$v_d = \frac{kT}{h} \frac{\overset{*}{F}_A}{F_A^{ads}} e^{-\frac{\varepsilon_d}{kT}} c_A^{ads}, \qquad \text{(XXXVIII, 2—5)}$$

în care $c_A^{ads} = n_s f'(\vartheta), f'(\vartheta)$ fiind probabilitatea ca centrii acoperiți să fie accesibili desorbției. Comparînd acest rezultat cu expresia fenomenologică a vitezei de desorbție (XXXVIII, 1—6), în care $k_d = A_d e^{-\frac{\varepsilon_d}{kT}}$,

$$v_d = A_d \vartheta e^{-\frac{\varepsilon_d}{kT}}, \qquad \text{(XXXVIII, 2—6)}$$

rezultă:

$$f'(\vartheta) = \vartheta \qquad \text{(XXXVIII, 2—7)}$$

și

$$A_d = n_s \frac{kT}{h} \frac{\overset{*}{F}_A}{F_A^{ads}}. \qquad \text{(XXXVIII, 2—8)}$$

Dacă atît moleculele adsorbite, cît și starea de tranziție, sînt imobile, $\frac{\overset{*}{F}_A}{F_A^{ads}} = 1$, și

$$A_d = n_s \frac{kT}{h}. \qquad \text{(XXXVIII, 2—9)}$$

Considerînd că $n_s = 10^{15}$ cm^{-2}, pentru desorbția oxidului de carbon de pe platină la $T = 600°K$, se găsește[1]: $A_d^{calc} = 1{,}25 \cdot 10^{28}$ cm$^{-2} \cdot$s^{-1}. Valoarea obținută experimental este $A_d^{exp} = 2{,}79 \cdot 10^{29}$ cm$^{-2} \cdot$s^{-1}, în acord satisfăcător cu valoarea calculată.

Cinetica desorbției asociative, în lumina teoriei complexului activat, se pretează la un tratament similar.

3. CINETICA ADSORBȚIEI PE SUPRAFEȚE NEOMOGENE

Studii cinetice efectuate asupra unui mare număr de sisteme adsorbat-adsorbent (din care H_2/Fe, H_2/Ni și H_2/W, metalele fiind sub formă de peliculă), au permis punerea în evidență a unei chemosorbții rapide urmată de o chemosorbție lentă activată[2]. În unele cazuri, etapa rapidă

---

[1] S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, op.cit., p. 344.
[2] P. G. Ashmore, op.cit., p. 226—232.

lipsește, chemosorbția fiind lentă chiar din momentele inițiale. Asemenea fenomene de chemosorbție lentă se înregistrează, de exemplu, la interacția superficială dintre oxidul de carbon și NiO, MnO_2, ZnO sau platină sub formă pulverulentă.

Cinetica chemosorbției lente, în marea majoritate a cazurilor, este redată de ecuația :

$$\frac{d\vartheta}{dt} = ae^{-\alpha\vartheta}, \qquad \text{(XXXVIII, 3—1)}$$

cunoscută în literatură ca ecuația Roghinski Zeldovici—Elovici[1]) sau, prescurtat, ecuația R.Z.E. Prin separarea variabilelor și integrare, se obține forma integrală a ecuației :

$$\vartheta = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{t + t_0}{t_0}, \qquad \text{(XXXVIII, 3—2)}$$

unde $t_0 = \frac{1}{a\alpha}$. Altă ecuație ce descrie unele fenomene de adsorbție (de exemplu adsorbția amoniacului pe sticlă sau adsorbția hidrogenului pe cărbune), are forma :

$$\vartheta = kt^n, \qquad \text{(XXXVIII, 3—3)}$$

fiind cunoscută ca ecuația Bangham—Burt[2]).

Ecuațiile (XXXVIII, 3—1) — (XXXVIII, 3—3) redau cinetica chemosorbției pe suprafețe reale și pot fi deduse reluînd ipoteza neomogenității suprafeței. În acest scop, vom asocia diferiților centri superficiali activi pentru chemosorbție, diferite valori ale energiei de activare. Fie $\psi(E)$, funcția de distribuție a energiilor de activare a chemosorbției și ϑ_E, fracțiunea din numărul centrilor superficiali pe care energia de activare a chemosorbției are valoarea E. În asemenea condiții, gradul total de acoperire ϑ va fi dat de expresia integrală[3]) :

$$\vartheta = \int_{E_1}^{E_2} \theta_E \, \psi(E) \, dE, \qquad \text{(XXXVIII, 3—4)}$$

în care, ținînd seama de (XXXVIII, 1—2),

$$\vartheta_E = 1 - e^{-k_E^* t}, \qquad \text{(XXXVIII, 3—5)}$$

---

[1]) S. Z. Roghinski, I. Zeldovici, *Acta Phys. Chim., URSS*, **1**, 449, 554, 595, 651 (1934). *Nature*, **134**, 935 (1934).
S. I. Elovici, G. M. Jabrova, *Zhur. fiz. khim.*, **13**, 1761, 1775 (1939).

[2]) D. H. Bangham, F. F. Burt, *Proc.Roy.Soc.*, (L) **105**, 481 (1924) ; *J. Phys. Chem.*, **29**, 540 (1925).

[3]) A. Clark, op.cit., p. 223.

iar E_1 și $E_2 = E_a$ reprezintă valorile minimă și maximă (corespunzătoare gradului de acoperire ϑ) ale energiei de activare. Pentru integrarea membrului drept al expresiei (XXXVIII, 3—4), se admite că centrii de adsorbție se acoperă integral în ordinea creșterii energiei de activare, adică $\vartheta_E = 1$. Cu această ipoteză, expresia (XXXVIII, 3—4) ia forma simplificată:

$$\vartheta = \int_{E_1}^{E_a} \psi(E)\, dE. \qquad \text{(XXXVIII, 3—6)}$$

Avînd în vedere forma funcției de distribuție a căldurilor de adsorbție, dată de relația (10) din Apendice XV, precum și existența unei relații liniare între energia de activare și căldura de adsorbție, suprafețele uniform neomogene pot fi caracterizate și prin condiția:

$$\psi(E) = \text{const.}, \qquad \text{(XXXVIII, 3—7)}$$

care, introdusă în (XXXVIII, 3—6), conduce la:

$$\vartheta = \text{const.}\ (E_a - E_1). \qquad \text{(XXXVIII, 3—8)}$$

Acest rezultat arată că, în cazul suprafețelor uniform neomogene, energia de activare a chemosorbției variază liniar cu gradul de acoperire. Presupunînd că fiecare grupă de centri (pe care energia de activare a chemosorbției are o anumită valoare) se acoperă întotdeauna la timpul

$$t = \frac{1}{\overset{*}{k}_{Ea}} = \frac{1}{A_a P e^{-\frac{Ea}{RT}}}, \qquad \text{(XXXVIII, 3—9)}$$

se obține:

$$E_a = RT \ln PA_a t. \qquad \text{(XXXVIII, 3—10)}$$

Introducînd acest rezultat în (XXXVIII, 3—8), se găsește:

$$\vartheta = k \ln t + k'. \qquad \text{(XXXVIII, 3—11)}$$

Ecuația (XXXVIII, 3—11) este de fapt o formă a ecuației integrale R.Z.E. cu $t_0 = 0$.

Utilizînd un procedeu întrucîtva similar cu cel înainte prezentat, pentru $\psi(E) = C e^{-\gamma E}$, s-a obținut[1]):

$$E_a = p + q \ln \vartheta, \qquad \text{(XXXVIII, 3—12)}$$

---

[1]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 114.

p și q fiind constante, și

$$\vartheta = k\, t^n, \qquad \text{(XXXVIII, 3—3)}$$

regăsindu-se astfel ecuația Bangham — Burt.

Renunțînd la ipoteza simplificatoare potrivit căreia $\vartheta_E = 1$, cinetica chemosorbției pe suprafețe neomogene poate fi redată cu ajutorul ecuației [1,2,3]:

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}t} = \int_{k_1}^{k_2} \frac{\mathrm{d}\vartheta_E}{\mathrm{d}t}\,\psi(E)\,\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\overset{*}{k}_E}\,\mathrm{d}\overset{*}{k}_E. \qquad \text{(XXXVIII, 3—13)}$$

Presupunînd că suprafața este omogenă în raport cu entropia de activare (factorul preexponențial din $\overset{*}{k}_E$ este constant) și introducînd în ecuația (XXXVIII, 3—13) diferite funcții $\psi(E)$, se obțin ecuațiile cinetice diferențiale ce redau vitezele chemosorbției corespunzătoare diferitelor tipuri de eterogenități. Prin integrarea ecuației (XXXVIII, 3—13), rezultă:

$$\vartheta = f(t;\, k_1, k_2) + K, \qquad \text{(XXXVIII, 3—14)}$$

în care k_1 și k_2 intervin ca parametri. Constanta K poate fi determinată ținînd seama că $\vartheta = 0$ pentru $t = 0$. Dacă funcția $f(t;\, k_1, k_2)$ devine infinită la $t = 0$, pentru determinarea constantei K se utilizează cealaltă condiție potrivit căreia $\vartheta = 1$ pentru $t = \infty$. Rezultatele pot fi încă simplificate dacă, în ecuațiile (XXXVIII, 3—13) și (XXXVIII, 3—14) se consideră că $E_2 \gg E_1$ sau $k_2 \to 0$. Pentru $\psi(E) = \text{const.}$, ecuația (XXXVIII, 3—13) devine:

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\alpha' t}\,(1 - \mathrm{e}^{-\frac{t}{t_0}}), \qquad \text{(XXXVIII, 3—15)}$$

ce diferă ca formă de ecuația de tip R.Z.E. rezultată din (XXXVIII, 3—2) prin derivare în raport cu timpul,

$$\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\alpha}\,\frac{1}{t + t_0}, \qquad \text{(XXXVIII, 3—16)}$$

dar care descrie datele experimentale la fel de bine ca ecuația R.Z.E.[1].

Pentru $\psi(E) = \chi\ \mathrm{e}^{\alpha E}$, în care χ și α sînt constante, din (XXXVIII, 3—13) se obține ecuația de tip R.Z.E.,

$$\vartheta = \text{const.}\,\ln\frac{B + t}{B}, \qquad \text{(XXXVIII 3—17)}$$

---

[1]) A. M. Peers, *J. Catalysis*, **4**, 499 (1965).
[2]) Y. Kubokawa, *Bull. Chem,. Soc. Japan*, **33**, 734 (1960).
[3]) E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **20**, 317 (1975).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care

$$B = \frac{\alpha RT}{k_1} \qquad \text{(XXXVIII, 3—18)}$$

Prin diferențierea ecuației (XXXVIII, 3—5) și particularizarea rezultatului pentru primele momente ale chemosorbției pe un anumit grup de centri, se obține:

$$\frac{d\vartheta_E}{dt} = \overset{*}{k}_E, \qquad \text{(XXXVIII, 3—19)}$$

astfel încît ecuația (XXXVIII, 3—13) ia forma:

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \int_{E_1}^{E_2} \overset{*}{k}_E \psi(E) \frac{dE}{d\overset{*}{k}_E} d\overset{*}{k}_E, \qquad \text{(XXXVIII, 3—20)}$$

de unde, prin integrare, se ajunge la:

$$\vartheta = k t, \qquad \text{(XXXVIII, 3—21)}$$

care reprezintă un caz particular al ecuației Bangham—Burt pentru $n = 1$.

Pentru interpretarea desfășurării în timp a fenomenelor de chemosorbție lentă, s-au emis și alte ipoteze în afară de cea referitoare la eterogenitatea suprafeței. Dintre acestea, menționăm ipoteza lui Taylor și Thon care au justificat ecuația (XXXVIII, 3—1) prin generarea, la primul contact al gazului cu suprafața, a unui oarecare număr de centri ce sînt, ulterior, consumați[1]). Cinetica chemosorbției a mai putut fi interpretată și în lumina teoriilor electronice ale chemosorbției și cataliziei[2,3]).

---

[1]) H. A. Taylor, N. Thon, *J.Amer.Chem.Soc.*, **74**, 4169 (1952).
[2]) K. Hauffe, *Adv.Catalysis*, **7**, 232 (1955).
[3]) Th. Volkenstein, O. Peșev, *Kinetika i Kataliz*, **6**, 95 (1965); *J. Catalysis*, **4**, 301 (1965).

Capitolul XXXIX

NATURA LEGĂTURII DE CHEMOSORBȚIE

Cu privire la adsorbția fizică, ne vom limita să subliniem încă o dată faptul că aceasta se realizează prin legături de tip van der Waals ce se stabilesc între moleculele de adsorbat și centrii superficiali.

În ceea ce privește chemosorbția, am analizat deja în paragraful XXXVII. 3, legăturile de tip covalent, ionic și mixt dintre corpusculele chemosorbite și suprafață.

1. MODELE ALE LEGĂTURII DE CHEMOSORBȚIE PE METALE

Pentru a lega însușirile chemosorbtive ale metalelor tranziționale de structura lor electronică, Pauling[1]) a introdus noțiunea de caracter *d* al legăturii metalice. Potrivit teoriei legăturii de valență, coeziunea metalelor este asigurată de legături hibride *dsp*. Considerînd, pentru exemplificare, nichelul și cunoscînd că momentul său magnetic de saturare este egal cu 0,6 μ_B, se pot imagina două structuri rezonante, și anume[2]):

Electroni externi

	3 *d*	4 *s*	4 *p*	
Ni (A)	↑↓ ↑↑ ..	.	...	30 %
Ni (B)	↑↓ ↑↓ ...	.	..○	70 %

(în care prin ↑ s-au notat electronii de nelegătură din orbitalele *d*, prin electronii de legătură din orbitalele *d*, *s* și *p*, iar prin ○ orbitalele metalice[3]) pe care pot fi localizați electronii de legătură), compatibile cu această valoare. *Caracterul d se definește ca raportul dintre numărul electronilor* d *de legătură și numărul total al electronilor de legătură plus orbitalele metalice*[4]). Astfel, în cazul nichelului, caracterul *d* are valoarea:

$$d\% = \frac{30}{100}\,\frac{2}{6} + \frac{70}{100}\,\frac{3}{7} = 40\,\%.$$

Valori mari ale caracterului *d* indică o participare importantă a electronilor *d* la coeziunea cristalului și, ca atare, disponibilități mai mici pentru

[1]) L. Pauling, *Phys.Rev.*, **54**, 899 (1938); *J.Amer.Chem.Soc.*, **69**, 542 (1947); *Proc.Roy.Soc.*, A **196**, 343 (1949).
[2]) M. McD. Baker, G.I.Jenkins, *Adv. Catalysis*, **7**, 1 (1955).
[3]) Vol, I., 1, p. 502.
[4]) O. Beeck, *Discuss.Faraday Soc.*, **8**, 118 (1950).

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA

stabilirea legăturii de chemosorbție. Cele afirmate sînt ilustrate în figura XXXIX—1 unde se redau datele lui Beeck[1]) privind căldura de chemosorbție a etilenei la valori mici ale gradului de acoperire în funcție de caracterul *d*. Considerînd căldura de chemosorbție ca o măsură a tăriei legăturii de chemosorbție, se observă că aceasta diminuează cu creșterea caracterului *d* al legăturii metalice.

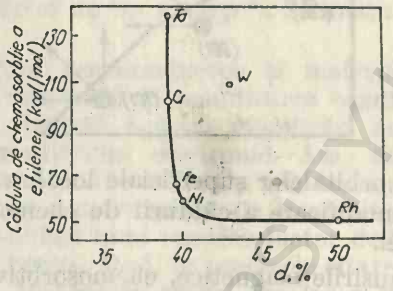


Fig. XXXIX—1. — Valorile căldurii de chemosorbție pe metale tranziționale în funcție de valorile caracterului *d*.

Aplicînd un tratament al legăturii de chemosorbție prin metoda cîmpului de liganzi, Bond a întocmit următorul tablou al unghiurilor de emergență pentru orbitalele *d* pe fețele de indici Miller mici ai unui cristal metalic cubic cu fețe centrate[2]).

TABLOUL XXXIX—1

Unghiurile de emergență a orbitalelor d pe fețele unui cristal metalic cubic cu fețe centrate

Sub-banda	Orbitala	Fața		
		(100)	(110)	(111)
t_{2g}	d_{xy}	0°	30° (2)*	30° (1)
t_{2g}	d_{xz}	45° (2)	30° (2)	30° (1)
t_{2g}	d_{yz}	45° (2)	90° (1)	30° (1)
e_g	$d_{x^2-y^2}$	0°	45° (1)	36°16′ (2)
e_g	d_{z^2}	90° (1)	45° (1)	36°16′ (1)

* Cifrele din paranteză indică numărul lobilor orbitali emergenți.

Tabloul permite stabilirea pozițiilor probabile pentru chemosorbție, precum și obținerea unei imagini adecvate a legăturii ce se realizează. Considerînd, pentru exemplificare, un atom de hidrogen, un centru posibil de adsorbție pe planul (100) constă din orbitala e_g care emerge vertical și care se poate acoperi cu orbitala 1*s* a hidrogenului.

Rezultatele unor cercetări ale însușirilor chemosorbtive ale metalelor cu ajutorul microscopiei de emisie în cîmp și microscopiei ionice au condus pe Knor și Müller[3]) la elaborarea unui model al suprafeței meta-

[1]) O. Beeck, *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 118 (1950).
[2]) A. Clark, op.cit., p. 168, 178—179.
[3]) Z. Knor, E. W. Müller, *Surface Sci.*, **10**, 21 (1968).
Z. Knor, *J.Vacuum Sci. and Tech.*, **8**, 57 (1971).
D. Șopov, A. Andreev, „Himiceskaia sviazi pri adsorbții i katalize, I, Metalli", Sofia, 1975, p. 91.

lelor, în care stările electronice superficiale sînt descrise cu ajutorul orbitalelor atomilor izolați. Aceste orbitale prezintă diferite unghiuri de emergență în raport cu diferitele plane cristalografice (fig. XXXIX—2).

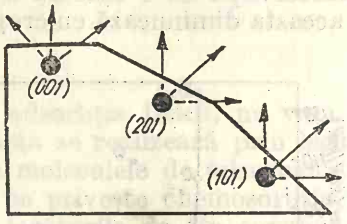


Fig. XXXIX—2. — Orientarea orbitalelor *d* în raport cu diferite fețe cristalografice ale unei rețele cubice cu fețe centrate.

Modelul orbitalelor superficiale localizate redă, printre altele, și fenomenul de modificare a căldurii de chemosorbție cu gradul de acoperire a suprafeței.

Însușirile magnetice, chemosorbtive și catalitice ale metalelor tranziționale pot fi explicate și pe baza modelelor zonale [1]). Astfel, dacă se consideră pentru exemplificare nichelul, configurația electronică externă a atomului izolat este $3d^8\ 4s^2$ pe cînd în stare metalică, structura ce rezultă în urma acoperirii parțiale a zonelor $3d$ și $4s$, este $3d^{9,4}\ 4s^{0,6}$. Momentul magnetic al nichelului metalic ($\mu = 0{,}6\ \mu_B$), în lumina concepției lui Mott și Jones, se datorește deci ocupării incomplete a zonei *d*, sau, altfel exprimat, găurilor din zona *d*. După cum vom vedea, zona *d* poate fi populată prin aliere cu metale capabile să furnizeze electroni sau prin chemosorbție cu substanțe din aceeași categorie.

Presupunînd că chemosorbția pe metale poate fi corelată cu proprietățile electronice ale metalului, Dowden [2]) a fundamentat următoarele criterii pentru chemosorbția ionică sau covalentă. După Dowden, chemosorbția sub formă de ioni pozitivi necesită valori mari ale lucrului de extracție, impurități electronegative pentru creșterea lucrului de extracție, valori mari și pozitive ale modificării densității stărilor la suprafața Fermi $\left|\frac{d \ln \rho(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon=\varepsilon_F}$ pentru metal și valori mici ale potențialului de ionizare pentru adsorbat. Corespunzător, chemosorbția anionică necesită valori mici ale lucrului de extracție, impurități electropozitive, scăderea rapidă a densității stărilor la suprafața Fermi pentru metal, și valori mari ale afinității electronice pentru adsorbat. În fine, pentru formarea legăturilor covalente pe suprafața metalului, sînt necesare valori mari ale lucrului de extracție, creșterea rapidă a densității stărilor la suprafața Fermi și existența unor orbitale atomice libere.

---

[1]) N. F. Mott, M. Jones, „Properties of Metals and Alloys" London, 1966, citat în M. Baker, G. I. Jenkins, „Adv. Catalysis", VII, 1, 1955.

[2]) D. A. Dowden, *J.Chem.Soc.*, 242 (1950).

2. TEORIA STRATULUI LIMITĂ, APLICATĂ LA CHEMOSORBȚIA PE SEMICONDUCTORI

Teoria stratului limită reprezintă extensiunea teoriei stratului de baraj[1]) referitoare la procesele de transfer electronic la interfața metal-semiconductor, pentru fenomenele ce au loc la interfața gaz donor sau acceptor de electroni- semiconductor de tip n sau p [2]). Să analizăm în continuare aceste fenomene [3]).

Transferul electronilor între semiconductor și molecula gazoasă în procesul de chemosorbție se manifestă în modificarea conductibilității electrice a semiconductorului. Semnul acestei modificări constituie o indicație nemijlocită asupra transferului electronic. Așa, de exemplu, scăderea conductibilității unui semiconductor de tip n în urma chemosorbției, constituie o indicație asupra unui transfer de la semiconductor la gaz, pe cînd scăderea conductibilității unui semiconductor de tip p arată că transferul a avut loc în sens invers. Deși, în procesele citate, electronii se transferă în sensuri diferite, în ambele cazuri are loc o micșorare a numărului purtătorilor de sarcină în urma chemosorbției. Asemenea cazuri de chemosorbție sînt cunoscute sub numele de *chemosorbție depletivă*. Dacă se utilizează o terminologie în care se consideră starea gazului chemosorbit, primul proces poate fi denumit chemosorbție anionică, iar al doilea, chemosorbție cationică. Dacă în urma chemosorbției conductibilitatea electrică crește, numărul purtătorilor de sarcină crește și chemosorbția se numește *cumulativă*. Aceasta din urmă cuprinde cazurile de chemosorbție anionică pe semiconductori de tip p și chemosorbție cationică pe semiconductori de tip n.

Să examinăm în continuare mai îndeaproape cazurile de chemosorbție citate:

Chemosorbția depletivă. În figurile XXXIX—3 și XXXIX—4 sînt prezentate schemele energetice corespunzătoare cazurilor de chemosorb

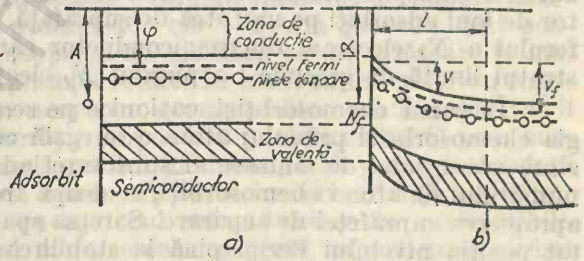


Fig. XXXIX— 3. — Reprezentarea schematică a chemosorbției anionice pe semiconductori de tip n: *a*) înainte de chemosorbție; *b*) după chemosorbție.

---

[1]) V. Sergiescu „Introducere în fizica solidului", București, 1956, p. 224—228.
W. Schottky, *Z.Phys.*, **113**, 367 (1939); **118**, 539 (1942).
N. F. Mott, *Proc.Roy.Soc.*, A **171**, 25, 281 (1939).

[2]) P. Aigrain, C. Dugas, *Z. Elektrochem.*, **56**, 363 (1952).
K. Hauffe, H. J. Engell, *Z.Elektrochem.*, **56**, 366 (1952).
H. J. Engell, K. Hauffe, *Z.Elektrochem.*, **77**, 762 (1953).
P. B. Weisz, *J.Chem.Phys.*, **20**, 1483 (1952); **21**, 1531 (1953).

[3]) F. Stone, în „Himia tverdogo sostoiania", pod redakției V. Garnera, Moskva, 1961, p. 504. A. Clark, op.cit., p. 194.

ție depletivă anionică pe semiconductori de tip n și cationică pe semiconductori de tip p.

Pentru chemosorbția anionică pe semiconductori de tip n, energia necesară chemosorbției este egală cu $(A - \varphi)e$, în care Ae reprezintă

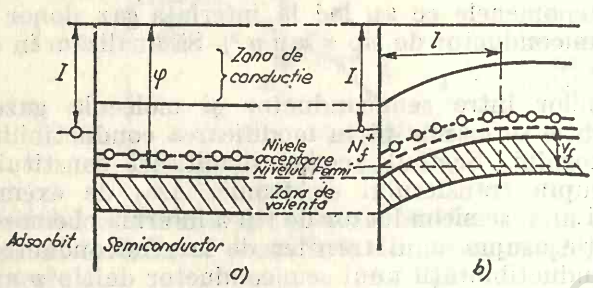


Fig. XXXIX— 4. — Reprezentarea schematică a chemosorbției cationice pe semiconductori de tip p: *a*) înainte de chemosorbție; *b*) după chemosorbție.

afinitatea pentru electron a atomului adsorbit, iar φe este lucrul de extracție al semiconductorului. Pe măsură ce se adsorb cantități din ce în ce mai mari de atomi și se transferă mai mulți electroni, sînt angajați în acest transfer electroni de pe nivele adiționale dispuși în interiorul solidului și apare în acest fel un strat denumit *strat limită cu sarcină spațială*. În asemenea condiții, se modifică energia potențială a electronilor din semiconductor, astfel încît pentru transferul de la semiconductor la adsorbat, electronii trebuie să escaladeze o barieră energetică suplimentară V. Fiecare atom nou adsorbit mărește înălțimea acestei bariere, micșorînd din ce în ce mai mult înălțimea nivelului Fermi. Se ajunge în cele din urmă la un echilibru caracterizat prin egalitatea energiei potențiale a electronilor din adsorbat cu energia potențială a electronilor (nivelul Fermi) în semiconductor. Mai departe, chemosorbția nu poate continua cu o scădere corespunzătoare de energie liberă. Fie V_f, înălțimea barierei corespunzătoare stării de echilibru, iar N_f numărul corespunzător de ioni adsorbiți pe unitatea de suprafață. Prin urmare, în urma transferului a N_f electroni din semiconductor către moleculele adsorbatului, stratul limită de grosime l a pierdut N_f electroni.

În cazul chemosorbției cationice pe semiconductori de tip p, energia chemosorbției primului atom este egală cu $(\varphi - I)e$, în care I reprezintă potențialul de ionizare al substanței adsorbite. Pe măsura creșterii numărului de atomi chemosorbiți, se ocupă treptat nivelele adiționale din apropierea suprafeței de separare. Sarcina spațială care apare ridică treptat poziția nivelului Fermi pînă la stabilirea echilibrului final cu înălțimea V_f a barierei de potențial.

Aplicînd teoria stratului de baraj, putem să exprimăm în mod cantitativ condiția echilibrului descris mai sus. În acest scop, să presupunem că în stratul limită de grosime l, densitatea volumetrică de sarcină ρ este constantă și că la distanță mare de suprafața semiconductorului, aceasta se anulează. Să presupunem de asemenea că toți centrii de impuritate sînt disociați. În asemenea condiții, pentru stratul limită

$$\rho = \pm e\, n_0, \qquad \text{(XXXIX, 2—1)}$$

în care n_0 reprezintă concentrația purtătorilor de sarcină din interiorul semiconductorului (care există în stratul limită înaintea chemosorbției).

Aplicînd ecuația lui Poisson:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi\rho}{D}, \qquad \text{(XXXIX, 2—2)}$$

în care D reprezintă constanta dielectrică a semiconductorului, introducînd valoarea lui ρ din ecuația (XXXIX, 2—1) și integrînd între limitele $x = 0$ și $x = l$, găsim:

$$V_f = \frac{2\pi e}{D} n_0 l^2. \qquad \text{(XXXIX, 2—3)}$$

Dacă se consideră că sarcina stratului limită este egală cu sarcina stratului chemosorbit, se obține:

$$N_f = n_0 l. \qquad \text{(XXXIX, 2—4)}$$

Introducînd valoarea lui l în (XXXIX, 2—3), se obține:

$$V_f = \frac{2\pi e}{D} \frac{N_f^2}{n_0}, \qquad \text{(XXXIX, 2—5)}$$

de unde

$$N_f = \left[\frac{D}{2\pi e} n_0 V_f\right]^{1/2}. \qquad \text{(XXXIX, 2—6)}$$

Cunoscînd că: $D = 10$, $n_0 = 10^{18}$ cm^{-3} și $V_f = 2$ eV, se obține $N_f = 3{,}5.10^{12}$ cm^{-2}. Pe suprafața oxidului, numărul de puncte accesibile chemosorbției este de ordinul 10^{15} cm^{-2}. Teoria prevede deci pentru chemosorbția depletivă, acoperiri de echilibru corespunzătoare la mai puțin de 1% din valoarea suprafeței totale. În cazul suprafețelor cu rugozitate mai mare, gradul de acoperire corespunzător echilibrului va fi mai mic. O asemenea chemosorbție nu poate fi pusă în evidență prin micșorarea volumului sau presiunii gazului în sistem, însă poate fi decelată cu ajutorul măsurătorilor de conductibilitate în concordanță cu datele experimentale. Într-adevăr, cu ajutorul măsurătorilor de conductibilitate, s-a stabilit că în cazul a numeroase sisteme adsorbent-adsorbat se formează straturi depletive (H_2 și CO pe Cu_2O, H_2 și CO pe NiO, O_2 pe ZnO, vapori de apă, etanol, metanol și acetonă pe Cu_2O[1,2]), gradul de acoperire nefiind însă accesibil determinărilor clasice. În toate cazurile cînd gradul de acoperire poate fi nemijlocit calculat din date asupra modificării conductibilității, se obține o concordanță mulțumitoare față de teorie.

---

[1]) W. E. Garner, T. Gray, F. Stone, *Proc.Roy.Soc.*, A **197**, 294 (1949).
[2]) V. I. Liașenko, N. Stepko, *Izvest.Akad.Nauk SSSR*, **16**,274 (1952). G. Heiland, *Z. Phys.*, **138**, 459 (1954).

Cercetări mai recente, teoretice[1]) și experimentale [2]), au căutat chiar să stabilească poziția nivelelor energetice superficiale corespunzătoare corpusculelor chemosorbite, cu alte cuvinte, să caracterizeze stările superficiale induse de chemosorbție.

Potrivit ecuației (XXXIX, 2—6), modificarea numărului centrilor de impuritate în semiconductor trebuie să conducă la o modificare a numărului atomilor adsorbiți, N_f. Acesta trebuie să varieze aproximativ proporțional cu $(n_0)^{1/2}$, întrucît V_f aproape că nu depinde de n_0. Însă la valori mari ale lui n_0, și $n_0 = 10^{20}/\text{cm}^3$ este cea mai mare valoare ce poate fi realizată, nu vor fi disociați toți centrii. În acest domeniu, dependența lui N_f de n_0 trebuie să fie mai puțin accentuată decît prevede ecuația (XXXIX, 2—6). Valoarea lui n_0 se poate modifica prin adăugarea de ioni străini, sau modificarea raportului stoechiometric între elementele chimice din adsorbent.

Teoria prevede de asemenea modificarea căldurii de adsorbție cu gradul de acoperire [3]). Energia de adsorbție a primului atom este egală cu $(A - \varphi)e$, în cazul semiconductorilor de tip n, și $(\varphi - I)e$ în cazul semiconductorilor de tip p. La distanța x de suprafață, energia de adsorbție se micșorează pînă la $[A - \varphi - V(x)]e$ sau $[\varphi - I - V(x)]e$ pentru un atom adsorbit. Astfel, dependența energiei de adsorbție de acoperire va fi redată de același tip de curbă ca și dependența parabolică $V = V(x)$ (ecuația XXXIX, 2—3).

Chemosorbția cumulativă, așa cum s-a arătat, cuprinde cazurile de chemosorbție cationică pe semiconductori de tip n și de chemosorbție anionică pe semiconductori de tip p. În ambele cazuri, în urma creșterii numărului purtătorilor de sarcină, conductibilitatea crește. Electronii pot fie să intre în banda de conducție a semiconductorului de tip n (fig. XXXIX—5), fie să se detașeze din banda de valență a semiconductorului de tip p (fig. XXXIX—6). Densitatea nivelelor în aceste zone este atît de mare încît

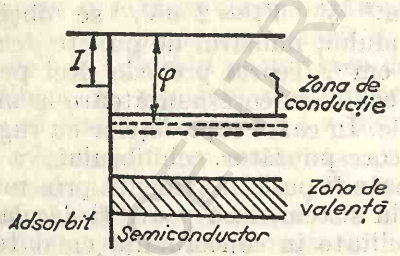


Fig. XXXIX—5. — Reprezentarea schematică a chemosorbției cationice pe semiconductori de tip n.

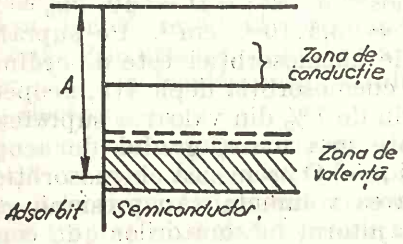


Fig. XXXIX—6. — Reprezentarea schematică a chemosorbției anionice pe semiconductori de tip p.

transferul electronilor are loc într-un strat foarte subțire al semiconductorului. În asemenea condiții, nu se poate vorbi de o sarcină spațială, ci de un dublu strat. Într-o oarecare măsură, această formă de chemosorbție

---

[1]) J. D. Levine, S. G. Davison, *Phys.Rev.*, **174**, 911 (1968).
M. Tomašek, J. Koutecky, *Internat.J.Quantum Chem.*, **3**, 249 (1969).
[2]) A. Clark, op.cit. p. 200.
T. Y. Gray, P. Amigues, *Surface Sci.*, **13**, 209 (1969).
[3]) P. B. Weisz, *J.Chem.Phys.*, **20**, 1483 (1952); **21**, 1531 (1953).

este mai asemănătoare cu chemosorbția pe metale decît chemosorbția depletivă. Cu toate acestea, Engell și Hauffe[1]) apreciază că teoria stratului limită poate fi aplicată și în acest caz, cu tot caracterul localizat al sarcinii. Dacă această presupunere este corectă, ecuațiile (XXXIX, 2—1) și (XXXIX, 2—4) trebuie înlocuite cu:

$$\rho = \pm e n_s, \qquad \text{(XXXIX, 2—7)}$$

$$N_f = n_0 l \qquad \text{(XXXIX, 2—8)}$$

în care n_s reprezintă concentrația purtătorilor de sarcină în acea porțiune a semiconductorului care intră în compoziția stratului dublu, fiind evident mai mare decît n_0. Astfel, în ecuația analoagă ecuației (XXXIX, 2—6), n_0 este înlocuit cu n_s și, prin urmare, N_f va fi mult mai mare decît în cazul chemosorbției depletive. Ne putem așepta deci, în acest caz, la grade de acoperire mult mai mari decît în cazul chemosorbției depletive. Așa, de exemplu, adsorbția oxigenului pe Cu_2O[2]) și oxid de nichel[3]), cum și chemosorbția hidrogenului[4]) și oxidului de carbon[5]) pe oxid de zinc, pot fi studiate cu ajutorul metodelor clasice. Aceste procese au loc pînă la valori ridicate ale gradului de acoperire, posibil pînă la straturi monomoleculare.

Cu toată simplitatea teoriei stratului limită în forma în care a fost expusă, aceasta permite înțelegerea în linii generale a fenomenelor de chemosorbție pe semiconductori, în special a chemosorbției depletive.

Dintre criticile aduse teoriei stratului limită, menționăm pe cele potrivit cărora complexele fenomene de chemosorbție pe semiconductori nu pot fi reduse doar la ionosorbție. Dealtfel, se cunosc sisteme adsorbat-adsorbent, la care nu se înregistrează variații ale conductibilității electrice în urma chemosorbției. Problema a fost rezolvată cu un grad mai mare de generalitate în cadrul teoriei electronice a catalizei pe semiconductori ce va fi expusă în unul din capitolele următoare.

---

1) H. Engell, K. Hauffe, *J.Elektrochem.*, **57**, 762 (1953).
2) W. E. Garner, F. Stone, P. Tiley, *Proc.Roy.Soc.*, A **211**, 472 (1952).
3) R. M. Dell, F. Stone, *Trans.Faraday Soc.*, **50**, 501 (1954).
4) M. S. Taylor, S. C. Liang, *J.Amer.Chem.Soc.*, **69**, 1306 (1947).
5) W. E. Garner, J. Maggs, *Trans.Faraday Soc.*, **32**, 1744 (1936).

Capitolul XL

TEORIA COMBINAȚIILOR INTERMEDIARE ÎN CATALIZA ETEROGENĂ

1. GENERALITĂȚI PRIVIND TEORIA CATALIZEI

Teoria fenomenelor catalitice trebuie să rezolve în principiu următoarele probleme :

1) Stabilirea mecanismului catalizei (a modului intim de desfășurare a proceselor catalitice, a cauzelor acțiunii catalitice și a selectivității).

2) Prevederea acțiunii catalitice (prevederea acțiunii catalitice a unei substanțe în raport cu diferite reacții, ca și prevederea acțiunii catalitice optime în raport cu o anumită reacție).

3) Stabilirea vitezei de desfășurare a reacțiilor catalitice.

Relațiile de interdependență dintre aceste probleme ce se pun în fața teoriei catalizei sînt evidente.

Elementele de teorie a catalizei eterogene ce vor fi prezentate în continuare vor trebui să redea, pe de-o parte, interacția chimică specifică dintre catalizatori și substanțele ce suferă o transformare catalitică, iar pe de altă parte, vor trebui să reflecte faptul, confirmat de experiență, că în unele cazuri activitatea catalitică este concentrată în anumite porțiuni ale suprafeței, denumite *centri activi*.

Interacția chimică specifică dintre catalizatori și reactanți este redată de *teoria combinațiilor intermediare* cu care vom începe prezentarea teoriilor catalizei eterogene. În continuare, se vor expune alte teorii ale catalizei eterogene, urmărind evoluția noțiunii de centru activ în cataliza eterogenă, pornind de la datele experimentale ce le atestă existența. În cadrul acestor teorii ale catalizei eterogene, interacția catalizatorului cu substanțele supuse transformării catalitice se realizează tocmai prin intermediul centrilor activi.

2. TEORIA COMBINAȚIILOR INTERMEDIARE

Elaborată de către Clement și Desormes[1]) pentru explicarea oxidării omogene a bioxidului de sulf gazos la anhidridă sulfurică în prezența oxizilor de azot, teoria combinațiilor intermediare a pătruns în cataliza eterogenă în special prin intermediul lucrărilor lui Sabatier și Ipatiev [2,3,4]).

---

[1]) D. Clement, Ch. Desormes, *Ann.Chim.*, 59, 329 (1806).

[2]) G. I. Golodeț, „Gheteroghenno kataliticeskie reakții s uciastiem moleculiarnogo kisloroda", Kiev, 1977, p.40.

[3]) P. Sabatier, „Kataliz v organiceskoi himii", Leningrad, 1932, citat în 2.

[4]) V. M. Ipatiev, „Kataliticeskie reakții pri visokih temperaturah i davleniah", Moskva-Leningrad, 1936, citat în 2.

Potrivit acestei teorii, între catalizatori și reactanți se formează compuși intermediari care, ulterior, se descompun în produși de reacție regenerînd catalizatorul. Astfel, pentru reacția $A + B \rightarrow AB$, mijlocită de catalizatorul K, pe baza teoriei combinațiilor intermediare, se pot imagina următoarele mecanisme:

a)
$$A + K \rightarrow AK \quad (1)$$
$$\underline{AK + B \rightarrow AB + K \quad (2)}$$
$$A + B \rightarrow AB$$

b)
$$B + K \rightarrow BK \quad (1)$$
$$\underline{BK + A \rightarrow AB + K \quad (2)}$$
$$A + B \rightarrow AB$$

c)
$$A + B + K \rightarrow ABK \quad (1)$$
$$\underline{ABK \rightarrow AB + K \quad (2)}$$
$$A + B \rightarrow AB$$

cărora le corespund următoarele tipuri de diagrame energie potențială — coordonată de reacție, respectiv (fig. XL — 1). Se observă că, în toate

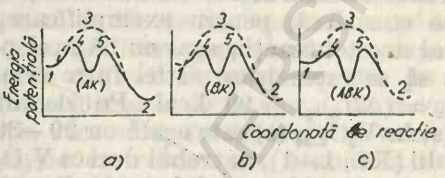


Fig. XL — 1. — Diagrame energie potențială — coordonată de reacție pentru reacția $A + B \rightarrow AB$ pe catalizatorul K.
— — —reacție necatalitică;
———reacție catalitică.
1,2—stările inițială și finală;
3—starea de tranziție a reacției necatalitice;
4,5—stări de tranziție ale stadiilor intermediare.

cazurile, energia de activare a reacției catalitice este inferioară energiei de activare a reacției necatalitice.

În varianta inițială a teoriei, intermediarii AK, BK și ABK sînt considerați drept compuși chimici propriu-ziși (de volum). Această variantă a teoriei furnizează unele criterii calitative pentru alegerea catalizatorilor. Într-adevăr, combinațiile intermediare trebuie să fie suficient de stabile pentru a favoriza desfășurarea cu viteză acceptabilă a interacției reactanților cu catalizatorii și, în același timp, suficient de labile pentru a se descompune în produși de reacție, regenerînd catalizatorul. Există deci o stabilitate optimă a combinației intermediare. Aceasta este explicația faptului că, în cazul hidrogenării catalitice, se dovedesc activi catalizatorii pe baza metalelor din grupa a VIII-a a sistemului periodic, capabili de a forma hidruri de stabilitate relativ redusă. După Sabatier, hidrogenarea catalitică a etilenei pe nichel are loc potrivit schemei bistadiale:

$$2\,Ni + H_2 \rightarrow Ni_2H_2$$
$$\underline{Ni_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow 2\,Ni + C_2H_6}$$
$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_4H_6$$

Pentru hidrurile intermediare ale platinei și paladiului, Sabatier a atribuit formulele Pt_nH_m și Pd_2H_3[1]).

Alte metale ca argintul și cuprul nu sînt active în reacțiile de hidrogenare, dată fiind afinitatea lor redusă față de hidrogen. Cît privește titanul, acesta nu este activ în reacțiile de hidrogenare datorită stabilității mari a hidrurii sale.

1) O. M. Poltorak, op.cit., p. 78.

Pe baza teoriei combinațiilor intermediare de volum, Makishima și colaboratorii[1]) au arătat că pentru catalizatorul optim în raport cu o anumită reacție, efectul termic global al acesteia se repartizează în mod egal între etapele intermediare. Pentru desfășurarea bistadială a unei reacții catalitice cu efectul termic ΔH, regula înainte enunțată cere ca :

$$(\Delta H_1)_{opt} = (\Delta H_2)_{opt} = \frac{\Delta H}{2}, \qquad (XL, 1-1)$$

în care ΔH_1 și ΔH_2 reprezintă efectele termice parțiale referitoare la stadiile 1 și 2. Criteriile prezentate se confirmă experimental în cazul reacțiilor de oxidare catalitică a oxidului de carbon și bioxidului de sulf, în cazul sintezei amoniacului etc. Se cunosc însă și numeroase excepții de la regulă. Dacă se consideră, pentru exemplificare, oxidarea hidrogenului, efectul termic al acestei reacții, egal cu 58 kcal pentru un atom-gram de oxigen, trebuie să se repartizeze astfel între cele două stadii intermediare încît $(\Delta H_1)_{opt} = (\Delta H_2)_{opt} = 29$ kcal. Pe de altă parte, căldura de disociere a V_2O_5(s) la $V_2O_{4.34}$ (s) este egală cu 29—30 kcal/atom-gram oxigen. Potrivit regulii (XL, 1—1), ar trebui deci ca V_2O_5 să fie un foarte bun catalizator pentru oxidarea hidrogenului, fapt infirmat de experiență. În afară de acest gen de neconcordanțe cu experiența, s-a dovedit că cel puțin unele dintre etapele intermediare se desfășoară cu viteză mai mică decît reacția globală. Formarea combinațiilor intermediare de volum ar trebui de asemenea să determine o instabilitate de fază a catalizatorului. Cele arătate au condus la apariția unor importante puncte de vedere critice referitoare la teoria combinațiilor intermediare de volum[2,3,4]). Cu toate criticile ce i-au fost aduse, teoria combinațiilor intermediare de volum are o deosebită importanță pentru teoria catalizei, dat fiind rolul important pe care l-a avut în elaborarea principiilor generale privind prevederea activității catalitice, precum și faptul că a introdus noțiunea de energie optimă de legătură dintre reactanți și catalizatori.

Avînd în vedere, pe de o parte, criticile aduse teoriei combinațiilor intermediare de volum, pe de altă parte, importanța luării în considerare a interacției dintre catalizatori și reactanți, a fost elaborată o nouă variantă a acestei teorii. Dat fiind caracterul superficial al interacției dintre reactanți și catalizatori, în cadrul acestei variante moderne a teoriei se consideră că reactantul formează combinații superficiale cu catalizatorul fără modificarea fazei acestuia[3,5]). Aceste combinații superficiale reprezintă, de fapt, corpuscule în stare chemosorbită[6]). Bazele teoriei combinațiilor intermediare superficiale au fost puse de către Langmuir care a reunit în

---

[1]) S. Makishima, Y. Yoneda, Y. Saito, Actes du 2-ème Congrès International de Catalyse, I, Paris, 1961, p. 617.

[2]) C. Wagner, K. Hauffe, *Z.Elektrochem.*, *44*, 172 (1938).

[3]) G. K. Boreskov, „Kataliz v proizvodstve sernoi kislote", Moskva, 1953.

[4]) B. P. Bruns, *Zhur.fiz.Khim.*, 21, 1011 (1947).

[5]) M. I. Temkin, *Zhur.fiz.Khim.*, 31, 3 (1957).

[6]) G. I. Golodeț., op.cit., p. 42

acest mod unele teorii ale adsorbției fizice[1]) în cataliza eterogenă cu concepția despre caracterul chimic al interacției reactanți — catalizatori în fază adsorbită.

Teoria combinațiilor intermediare superficiale a permis elaborarea următorului mecanism al conversiei catalitice a oxidului de carbon cu vapori de apă pe catalizatori oxizi[2]) în care (O) reprezintă un atom

$$(O) + CO \rightarrow (\ ) + CO_2 \quad (1)$$

$$(\ ) + H_2O \rightarrow (O) + H_2 \quad (2)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

de oxigen superficial, iar ( ) o vacanță superficială de oxigen.

Căldurile de formare ale combinațiilor superficiale intermediare variază uneori în același sens cu căldurile de formare ale combinațiilor intermediare de volum. Pentru exemplificare, menționăm corespondența care se înregistrează între valorile căldurii de chemosorbție pe metale tranziționale și valorile căldurilor de formare ale fazelor oxidice corespunzătoare. Aceasta este și explicația succeselor înregistrate în unele cazuri de teoria combinațiilor intermediare de volum prin stabilirea unor corelații între activitatea catalitică și căldura de formare ale compușilor intermediari de volum.

---

[1]) După Faraday, mărirea vitezei reacțiilor catalitice eterogene se datorește concentrării reactanților pe suprafața catalizatorilor prin adsorbție fizică. Inconsistența unui asemenea punct de vedere este evidentă. Într-adevăr, adsorbenții buni nu îndeplinesc neapărat funcția de catalizatori. Pe de altă parte, teoria lui Faraday nu redă nici caracterul specific al interacției dintre reactanți și catalizatori.

[2]) G. I. Golodeț, op.cit., p. 43.
N. V. Kulkova, M. I. Temkin, *Zhur.fiz.Khim.*, 23, 695 (1949).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XLI

TEORII ALE CENTRILOR ACTIVI ÎN CATALIZA ETEROGENĂ. BAZA EXPERIMENTALĂ. TEORIA LUI TAYLOR

Cercetarea experimentală a fenomenului de otrăvire a catalizatorilor a arătat că mici cantităţi de otravă reduc practic total activitatea catalitică, fără a modifica aproape capacitatea de adsorbţie a catalizatorului[1]). Astfel, în cazul otrăvirii catalizatorului de cupru pentru hidrogenarea etilenei cu oxid de carbon, activitatea catalitică scade cu 90%, pentru o cantitate de otravă ce reprezintă 0,5% din cantitatea totală ce poate fi adsorbită. Acest rezultat arată că 90% din suprafaţa activă catalitic echivalează doar cu 0,5% din suprafaţa activă pentru adsorbţie. La fel, studiul otrăvirii unui catalizator de nichel pentru hidrogenarea etilenei cu hidrogen sulfurat a arătat că suprafaţa activă catalitică reprezintă doar 0,1% din suprafaţa activă pentru adsorbţie.

Dacă un catalizator poate să mijlocească mai multe reacţii, introducerea progresivă a otrăvii poate anula activitatea catalitică în raport cu unele din acestea, catalizatorul rămînînd activ în raport cu altele. Astfel, se cunoaşte că adăugarea a 2 g hidrogen sulfurat pe 1 g catalizator de platină anulează capacitatea acestuia de hidrogenare a acetofenonei, dar nu şi a ciclohexenei, otrăvirea totală necesitînd cantităţi suplimentare de otravă.

Datele prezentate conduc la concluzia că activitatea catalitică nu este condiţionată de toţi centrii de adsorbţie ai suprafeţei catalizatorului, ci numai de o fracţiune redusă a acestora care constituie centrii activi catalitic, pe scurt, centrii activi. Această concluzie se găseşte la baza teoriilor centrilor activi în cataliza eterogenă ce vor fi prezentate în continuare.

Teoria lui Taylor[2]), Pornind de la ideea gradului diferit de saturare valenţială a atomilor dintr-un cristal (de exemplu, în cazul cristalelor metalice, atomii de pe vîrfuri prezintă un grad maxim de nesaturare, nesaturări intermediare prezintă în ordine atomii de pe muchii şi de pe feţe, iar atomii din interiorul cristalului sînt complet saturaţi), Taylor a emis ipoteza existenţei unei legături directe între activitatea catalitică şi gradul de nesaturare valenţială a atomilor superficiali. Cu alte cuvinte, în accepţiunea Taylor, atomii cei mai nesaturaţi valenţial (vîrfurile active sau centrii activi) vor prezenta activitate catalitică maximă. Deşi teoria lui Taylor nu permite identificarea concretă a centrilor activi, importanţa acesteia constă în elaborarea unei prime reprezentări asupra naturii centrilor activi, precum şi în redarea neechivalenţei dintre centrii de adsorbţie şi centrii activi catalitic, ca şi a neechivalenţei dintre centrii activi catalitic ai aceluiaşi catalizator, în concordanţă cu experienţa.

---

[1]) G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, „Himiceskaia kinetika i kataliz", Moskva, 1961, p. 370.

[2]) H. S. Taylor, *Proc.Roy.Soc.*, A 108, 105 (1925); *J.Phys.Chem.*, 30, 145 (1926).

Datele privind activitatea catalizatorilor de cupru în hidrogenarea alcoolilor[1]) pot fi considerate ca o confirmare experimentală a teoriei lui Taylor. Într-adevăr, cuprul electrolitic s-a dovedit a fi inactiv, pe cînd cuprul obținut prin reducerea rapidă a sărurilor de cupru și a oxidului de cupru, prin descompunerea termică a sărurilor de cupru ale acizilor monobazici, ca și prin trecerea peste o sită de cupru a amoniacului la 820°C (astfel încît, în urma descompunerii amoniacului și formării parțiale a nitrurii de cupru, are loc o afînare a rețelei la suprafață), prezintă activitate catalitică. Lipsa de activitate catalitică a cuprului electrolitic se datorește depunerii sale lente pe o suprafață deja formată, fără modificarea repartiției ordonate a atomilor. În celelalte cazuri, fie se perturbă repartiția ordonată a atomilor în rețea (tratarea cu amoniac), fie atomii liberi apăruți se grupează în forme neregulate deformate care nu se pot încadra în rețeaua cristalină normală. Rezultă astfel atomi și grupuri de atomi al căror proces de cristalizare nu este terminat și care constituie de fapt centrii activi ai dehidrogenării alcoolilor.

O comparație numai între teoria combinațiilor intermediare și teoria centrilor activi a lui Taylor arată că prima acordă o importanță primordială chimismului interacției dintre reactanți și catalizatori, în timp ce a doua subliniază rolul istoriei (modului de preparare) catalizatorilor. Teoriile ce vor fi prezentate în continuare tind să unifice într-o oarecare măsură aceste aspecte relativ contradictorii ale catalizei eterogene.

---

1) G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, op.cit., p. 380.
W. G. Palmer, F. H. Constable, *Proc.Roy.Soc.*, A **107**, 255 (1925).
F. H. Constable, *Proc.Roy.Soc.*, A **108**, 355 (1925).

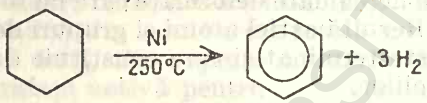
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XLII

TEORIA MULTIPLEȚILOR

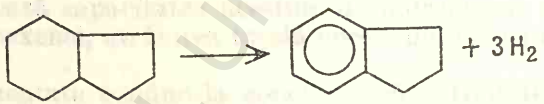
1. BAZA EXPERIMENTALĂ PRINCIPIUL CORESPONDENȚEI GEOMETRICE

Teoria multipleților a fost sugerată de reacțiile de dehidrogenare catalitică a hidrocarburilor naftenice. Experiența a arătat că aceste reacții au loc cantitativ la temperaturi relativ joase pe catalizatori de nichel, platină și paladiu suportați. Un exemplu tipic de reacție din această categorie este dehidrogenarea ciclohexanului[1]):



Reacțiile au loc numai pentru ciclurile naftenice formate din șase atomi care, în urma procesului considerat, pot conduce la hidrocarburi aromatice.

Naftene ca 1,1-dimetilciclohexanul, , nu se dehidrogenează iar hidroindanul se dehidrogenează doar în ciclul de șase atomi, potrivit reacției:



Cît privește dehidrogenarea ciclurilor polimetilenice cu mai mult de șase atomi, aceasta este precedată de izomerizare. Astfel, dehidrogenarea cicloheptanului are loc după cum urmează:

Cele arătate au condus la elaborarea de către A.A. Balandin în anul 1929 a teoriei multipleților[2]). Premisele acestei teorii sînt:

1) Centrii de adsorbție și centrii activi catalitic sînt neechivalenți.

2) Molecula se adsoarbe pe cîțiva centri de adsorbție prin cîteva porțiuni ale sale, fapt care are drept consecință slăbirea și, la limită, redistribuirea legăturilor.

3) Centrul activ catalitic constă dintr-un număr determinat de centri de adsorbție (multiplet) dispuși în corespondență geometrică cu atomii din molecula ce suferă transformarea catalitică.

---

[1]) N. D. Zelinskii, G. Pavlov, *Ber.disch.chem.Ges.*, **57**, 1076 (1924).
G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, op.cit., p. 400.

[2]) A. A. Balandin, „Multipletnaia teoria kataliza" (două volume), Moskva, 1963, 1964.
A. A. Baladin, „Sovremennoe sostoianie multipletnoi teorii gheteroghennogo kataliza", Moskva, 1968.

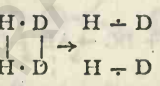
BCU Cluj / Central University Library

În urma adsorbției moleculelor ce suferă transformarea, pe unii centri activi catalitic se formează un așa-numit complex multiplet. Acesta nu este echivalent cu o combinație intermediară, întrucît potrivit celei de-a doua premise, ruperea legăturilor în molecula inițială și instituirea noilor legături cu suprafața nu au loc total[1]). Complexul multiplet, spre deosebire de combinațiile superficiale, se formează în urma unui proces endoterm, fiind asemănător din acest punct de vedere cu complexul activat. Spre deosebire de complexul activat care se formează printr-un proces endoterm, dar a cărui evoluție către produșii de reacție nu necesită depășirea unei bariere energetice, complexul multiplet se poate atît forma, cît și descompune, prin procese endoterme[2]):

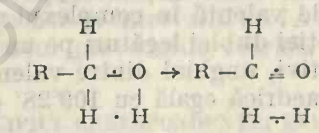
Principiul corespondenței geometrice. Potrivit premisei a 3-a puse la baza teoriei multipleților, o condiție necesară desfășurării reacției catalitice este corespondența parametrilor geometrici ai moleculelor ce suferă transformarea catalitică cu parametrii geometrici ai centrilor de adsorbție ce constituie centrul activ multiplet. Acesta este de fapt principiul corespondenței geometrice. Corespondența geometrică nu trebuie să se realizeze pentru moleculele ce suferă transformarea catalitică în totalitatea lor, ci numai pentru atomii între care are loc redistribuirea legăturilor și care vin în contact direct cu suprafața catalizatorului. Totalitatea acestor atomi poartă numele de *grupare index*[3]).

În general, o anumită reacție necesită un multiplet format dintr-un număr de centri de adsorbție egal cu numărul legăturilor care se rup și se formează. Cele mai multe dintre reacțiile studiate în lumina teoriei au loc pe dubleți și sexteți, deși nu sînt excluse unele reacții pe tripleți și cuadrupleți[4]).

Potrivit mecanismului dublet, schimbul izotopic hidrogen-deuteriu în reacția $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ are loc conform schemei:



în care prin puncte s-au reprezentat cei doi centri de adsorbție din centrul activ dublet. Teoria multipleților prevede un mecanism dublet și pentru de hidrogenarea alcoolilor:



Redăm în continuare grupările index (incluse în chenar) pentru cîteva clase de reacții ce au loc pe centrii activi dubleți.

---

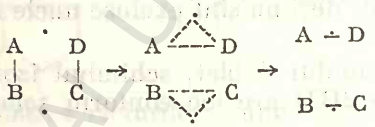
[1]) G. I. Golodeț, op.cit., p. 46.
[2]) O. M. Poltorak, op.cit., p. 92.
[3]) D. V. Sokolskii, V. A. Druz, *„Teoria gheteroghennogo katalizo"*, Alma-Ata, 1968, p. 109.
[4]) G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, op.cit., p. 403.

Clasa de reacţii	Gruparea	Catalizatorii
Dehidrogenarea unor hidrocarburi	$H_2 = \boxed{\begin{matrix} C - C \\ \vert \quad \vert \\ H \quad H \end{matrix}} = H_2$	Cr_2O_3, MoO_2, V_2O_5
Dehidrogenarea alcoolilor	$H_2 = \boxed{\begin{matrix} C - O \\ \vert \quad \vert \\ H \quad H \end{matrix}}$	Cu, MnO_2, ZnO, CdO
Deshidratarea alcoolilor	$CH_2 = \boxed{\begin{matrix} C - C \\ \vert \quad \vert \\ H \quad O \end{matrix}} \begin{matrix} = H_2 \\ \\ - H \end{matrix}$	Al_2O_3, ThO_2, W_2O_5
Hidrogenarea olefinelor	$\begin{matrix} H_2 = \\ \\ H_2 = \end{matrix} \boxed{\begin{matrix} C & H \\ \Vert & \vert \\ C & H \end{matrix}}$	Pt, Pd, Ni, Fe, Cu

Pentru alte clase de reacţii ca decarboxilarea acizilor organici, clorurarea hidrocarburilor, cracarea catalitică, adiţia acidului clorhidric la olefine, oxidarea olefinelor etc., au fost de asemenea elaborate mecanisme tip dublet[1]). În conformitate cu acestea, reacţia superficială:

$$AB + CD \rightarrow AD + BC \qquad \text{(XLII, 1—1)}$$

dintre atomii din gruparea index are deci forma generală:



Reacţia inversă:

$$AD + BC \rightarrow AB + CD \qquad \text{(XLII, 1—1')}$$

are loc prin intermediul aceluiaşi complex multiplet. Astfel, mecanismul dublet (şi, în general, mecanismul multiplet) se găseşte în perfect acord cu principiul reversibilităţii microscopice.

Studiul hidrogenării dublei legături a permis stabilirea principiului conservării unghiurilor de valenţă în complexul multiplet. Potrivit acestuia, în urma chemosorbţiei dublei legături pe un dublet şi saturării acesteia cu cei doi centri activi, unghiul dintre valenţele atomilor de carbon tinde la valoarea sa tetraedrică egală cu 109°28′ (fig. XLII—1).

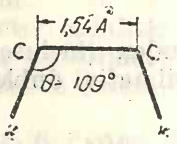


Fig. XLII—1. —Adsorbţia etilenei pe doi centri ai catalizatorului K.

Cum distanţa dintre doi atomi de carbon este cunoscută, iar distanţa dintre atomul de carbon şi un centru al catalizatorului d_{C-K} poate fi obţi-

[1]) A. A. Balandin, „Multipletnaia teoria kataliza", vol. I, Moskva, 1963, p. 81.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

nută cu ajutorul razelor atomice, cunoscînd unghiul θ, se poate găsi cu ușurință distanța dintre atomii catalizatorului din complexul multiplet d_{K-K}. Într-adevăr, după cum rezultă din figura XLII—1, această distanță este dată de relația[1]):

$$d_{K-K} = 2d_{C-K} \cos (180° - \theta) + d_{C-C}, \qquad (XLII, 1-2)$$

în care $d_{C-C} = 1{,}54$ Å. Aplicarea acesteia pentru K = Ni cu $r_{C-Ni} = 1{,}82$ Å și $\theta = 109°28'$ a condus la următoarea valoare a distanței dintre centrii de nichel în complexul multiplet: $d_{Ni-Ni} = 2{,}75$ Å. Pe fețele cu indici mici ale rețelei cubice cu fețe centrate a nichelului — fețele (100), (110) și (111) — pe care metalul le expune frecvent interacției cu gazele adiacente, distanțele dintre atomi au valori 2,49Å și 3,52 Å[2]). Avînd în vedere valoarea d_{Ni-Ni} obținută prin calcul, rezultă că distanța dintre atomii de nichel cea mai favorabilă adsorbției etilenei, are valoarea 2,49 Å. În afară de nichel, în procesul de hidrogenare a etilenei se dovedesc a fi active și alte metale ca platina ($d_{Pt-Pt} = 2{,}77$ Å) paladiul ($d_{Pd-Pd} = 2{,}75$ Å), cobaltul ($d_{Co-Co} = 2{,}51$ Å) și cuprul ($d_{Cu-Cu} = 2{,}56$ Å).

Potrivit principiului corespondenței geometrice, dehidrogenarea ciclohexanului necesită un centru sextet[3]) (fig. XLII—2). Dispoziția atomilor din catalizatorii metalici, necesari unui asemenea centru activ, se realizează pe fețele octaedrice ale rețelelor cubice cu fețe centrate sau pe

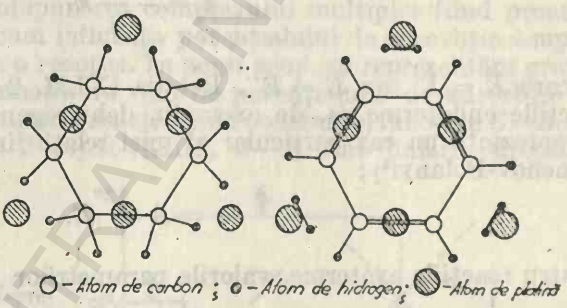


Fig. XLII — 2. — Schema dehidrogenării ciclohexanului pe un centru sextet.

pinacoidul bazal al rețelelor hexagonale compacte. Potrivit principiului corespondenței geometrice, distanțele între atomii metalici din centrul sextet trebuie să fie cuprinse în intervalul 2,77Å (Pt) —2,49 Å (Ni). Experiența confirmă întru totul prevederile teoriei.

2. PRINCIPIUL CORESPONDENȚEI ENERGETICE

Deși principiul corespondenței geometrice a permis înțelegerea și chiar prevederea acțiunii catalitice într-o serie de cazuri, în altele s-a dovedit insuficient. Astfel, se cunoaște că fluorura de calciu CaF_2 și oxidul de toriu ThO_2 au aceeași structură cristalină cu practic aceleași valori ale

---

1) D. V. Sokolski, V. A. Druz. op.cit., p. 118.
2) A. Clark, op.cit., p. 305.
3) G. M Pancenkov, V. P. Lebedev, op.cit., p. 404.

distanțelor interatomice. Experiența a arătat că ThO_2 este un catalizator de deshidratare a alcoolilor, pe cînd CaF_2 mijlocește cu precădere dehidrogenarea alcoolilor[1]). Se impune deci ideea că, în afara corespondenței geometrice sau de structură, între reactanți și catalizatori trebuie să existe o corespondență energetică.

Pentru concretizare, să reluăm reacția:

$$AB + CD \xrightarrow{K} AD + BC \qquad \text{(XLII, 1—1)}$$

mijlocită de catalizatorul K. Potrivit concepției lui Balandin, procesul determinant de viteză al acesteia poate fi adsorbția reactanților sau desorbția produșilor de reacție. Dacă pentru desfășurarea reacției ar fi necesară ruperea totală a legăturilor din moleculele reactante în procesul de adsorbție (formare a complexului multiplet), energia de activare ar fi egală cu energia de adsorbție E', dacă aceasta este superioară energiei de desorbție, sau cu energia de desorbție E'' în cazul invers. Dacă se notează cu ε energia de activare a reacției considerate, atunci pentru ruperea totală a legăturilor, $\varepsilon = -E'$ sau $\varepsilon = -E''$. În general, potrivit teoriei, legăturile nu se rup, ci doar se deformează. De aceea energia de activare are valori mai mici, fiind egală cu aproximativ trei pătrimi din energia de adsorbție sau desorbție:

$$\varepsilon = -\frac{3}{4}E, \qquad \text{(XLII, 2—1)}$$

în care $E = E'$ sau $E = E''$. Relația (XLII, 2—1) este valabilă pentru reacțiile endoterme ca, de exemplu, dehidrogenarea sau deshidratarea[2]), și reprezintă un caz particular al unei relații liniare semiempirice de tip Semenov-Polanyi[3]):

$$\varepsilon = A - \gamma E. \qquad \text{(XLII, 2—2)}$$

Pentru reacțiile exoterme, valorile parametrilor A și γ sînt $A = 11{,}5$ kcal și $\gamma = \frac{1}{4}$.

Energia de adsorbție E' necesară formării complexului multiplet pentru reacția (XLII, 1—1), este dată de relația evidentă:

$$E' = -Q_{AB} + Q_{AK} + Q_{BK} - Q_{CD} + Q_{CK} + Q_K \qquad \text{(XLII, 2—3)}$$

în care Q_{IJ} reprezintă energia legăturii dintre atomii I și J, iar Q_{IK} energia de legătură a atomului I cu un centru de adsorbție al catalizatorului. Corespunzător, energia de desorbție E'' este dată de:

$$E'' = Q_{AD} - Q_{AK} - Q_{DK} + Q_{BC} - Q_{BK} - Q_{CK}. \qquad \text{(XLII, 2—4)}$$

---

[1]) A. A. Tolstopiatova, *Vestnik Mosk.Univ.*, nr. 3, 47 (1951).
[2]) A. A. Balandin, *Zhur.obshchei Khim.*, **16**, 793 (1946).
[3]) N. N. Semenov, „O nekotorih voprosah himiceskoi kinetiki", Moskva, 1955, p. 109. M. S. Evans, M. Polanyi, *Trans.Faraday Soc.*, **34**, 11 (1948).

Fie u, efectul termic al reacției (XLII, 1—1),

$$u = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}, \qquad \text{(XLII, 2—5)}$$

s — suma energiilor legăturilor care se rup și se formează în reacție,

$$s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}, \qquad \text{(XLII, 2—6)}$$

și q — suma energiilor de legătură a atomilor A,B,C și D cu catalizatorul, denumită *potențial de adsorbție.*

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}. \qquad \text{(XLII, 2—7)}$$

Pe baza relațiilor (XLII, 2—3) — (XLII, 2—7), se obține[1]):

$$E' = q - \frac{s}{2} + \frac{u}{2} \qquad \text{(XLII, 2—8)}$$

$$E'' = -q + \frac{s}{2} + \frac{u}{2}. \qquad \text{(XLII, 2—9)}$$

Știind că reacția e reținută de bariera energetică (E' sau E'') cea mai ridicată, formarea și descompunerea complexului multiplet fiind procese succesive, să examinăm acum influența potențialului de adsorbție asupra valorii energiei de activare a reacției. În acest scop, să reprezentăm grafic valorile E (E' și E'') în funcție de valorile potențialului de adsorbție q. Mărimile s și u pentru o anumită reacție fiind constante, funcțiile $E=E(q)$, potrivit relațiilor (XLII, 2—8) și (XLII, 2—9) sînt liniare, dreptele

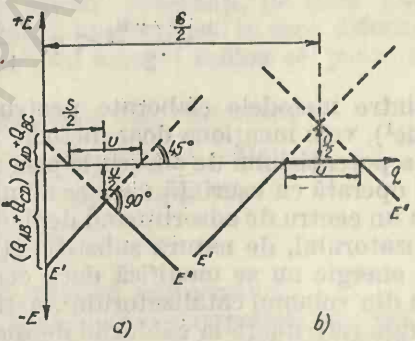


Fig. XLII—3. — Reprezentarea grafică a funcției $E(q)$ pentru:
a) reacție endotermă;
b) reacție exotermă.

respective fiind înclinate față de axa abciselor cu 45° și 135°. În funcție de valorile potențialului de adsorbție, cu excepția punctelor de intersecție ale dreptelor $E'(q)$ și $E''(q)$, procesul determinant de viteză va fi formarea complexului multiplet (la stînga acestui punct) sau descompunerea sa (la dreapta punctului). Liniile continue din figura XLII—3 redau, în conformitate cu cele arătate, variația reală a barierei energetice a reacției cu potențialul de adsorbție, liniile punctate corespunzînd unor valori negative

[1]) A. A. Balandin, „Sovremennoe sostoianie multipletnoi teorii gheteroghennogo kataliza", Moskva, 1968, p. 111.

ale energiei de activare și, ca atare, nerealizabile. Dat fiind că dispoziția liniilor continue urmează secțiunea verticală a unui vulcan, diagramele din figura XLII—3 sînt cunoscute în literatură sub numele de „curbe în formă de vulcan". Pentru reacțiile endoterme în punctul de intersecție al dreptelor $E'(q)$ și $E''(q)$, se realizează condiția optimă de minim al energiei de activare. Coordonatele acestui punct sînt :

$$E = \frac{u}{2}, \quad q = \frac{s}{2}. \qquad \text{(XLII, 2—10)}$$

Aceste formule reprezintă expresiile cantitative ale principiului corespondenței energetice. Determinînd deci energia de activare a reacției și calculînd pe baza relației (XLII, 2—1), valoarea energiei E, se poate stabili dacă un catalizator are activitatea sa maximă sau dacă este cazul să fie îmbunătățit. Îmbunătățirea catalizatorului se poate realiza prin modificarea naturii componentei active sau a energiei sale libere de exces care depinde de modul de preparare. Cu cît este mai mare valoarea absolută a diferenței $q - \frac{s}{2}$, cu atît este mai mare posibilitatea îmbunătățirii catalizatorului. Examinarea figurii XLII—3 arată că mărirea excesivă a potențialului de adsorbție nu avantajează din punct de vedere cinetic reacția. Atît legăturile slabe cu suprafața catalizatorului (valori mici ale potențialului de adsorbție), cît și legăturile puternice cu suprafața (valori mari ale potențialului de adsorbție) condiționează viteze mici de reacție.

Pentru reacțiile exoterme (fig. XLII—3 *b*), principiul corespondenței energetice permite evidențierea unui domeniu optim al valorilor potențialului de adsorbție redat prin inegalitatea

$$\frac{s-u}{2} < q < \frac{s+u}{2}. \qquad \text{(XLII, 2—11)}$$

Dintre metodele elaborate pentru determinarea potențialului de adsorbție[1]), vom menționa doar metoda termochimică. Evaluarea aproximativă a potențialului de adsorbție prin aplicarea metodei termochimice, poate fi operată cu ușurință dacă se admite că energia de legătură a unui atom cu un centru de adsorbție nu depinde de interacțiile cu atomii vecini ai catalizatorului, de natura substituenților din afara grupării index și că această energie nu se modifică dacă centrul superficial este înlocuit cu un atom din volumul catalizatorului. Astfel, utilizînd datele termochimice și spectrale referitoare la căldurile de formare și energiile de disociere ale hidrurii, oxidului, halogenurilor și altor compuși ai nichelului și aplicînd legea lui Hess, se pot calcula energiile de legătură Q^0_{ANI}[2]). Prin valorificarea acestor date cu ajutorul formulelor (XLII, 2—3) și (XLII, 2—4), s-a găsit

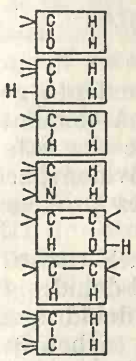
[1]) A. A. Balandin, op.cit., p. 120, 125.
S. L. Kiperman, A. A. Balandin, I. P. Davîdova, Culegerea „Kinetika i Kataliz", Moskva, 1960, p. 140.
L. I. Barsova, A. A. Balandin, V. I. Spițin, Culegerea „Kataliticeskie reakții v jidkoi faze", Alma-Ata, 1963, p. 235.

[2]) Valorile Q^0_{AK} evaluate prin metoda termochimică, avînd în vedere aproximațiile cu care se calculează, diferă de valorile Q_{AK}, caracteristice interacției superficiale cu catalizatorul.

că pentru reacțiile catalizate de nichel, etapa determinantă de viteză este formarea complexului multiplet. Valorile E' calculate pentru cîteva reacții ce au loc prin mecanism dublet catalizate de nichel, sînt redate în tabloul XLII—1[1]).

TABLOUL XLII—1

Energia de formare a complexului dublet pentru cîteva clase de reacții

Gruparea index	Exemplu de reacție	E' kcal/mol
	hidrogenarea acetaldehidei	−10
	hidrogenoliza alcoolilor	−17
	dehidrogenarea alcoolilor	−23,5
	hidrogenoliza etilaminei	−25,5
	deshidratarea alcoolilor	−26
	dehidrogenarea hidrocarburilor	−33
	hidrogenoliza hidrocarburilor	−48,5

Avînd în vedere că valorile energiilor de activare ale reacțiilor sînt cu atît mai mari, cu cît valorile absolute ale energiilor E' sînt mai mari, presupunînd că factorii preexponențiali rămîn constanți, pe baza datelor din tabloul XLII—1 se poate prevedea succesiunea în care diferitele reacții se dispun după viteză. Cu ajutorul acestui tablou se poate stabili că reacțiile :

$$CH_3 - CO - NH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 - CHOHNH_2$$

$$CH_3CHOHNH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2NH_2 + H_2O$$

$$CH_3CH_2NH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3 + NH_3$$

$$CH_3 - CH_3 + H_2 \rightarrow 2\ CH_4$$

pot avea loc succesiv pe măsura creșterii temperaturii.

În cadrul principiului corespondenței energetice, au fost luate în considerare influențele substituenților din afara grupării index și a atomilor din volumul catalizatorilor (stratul subsuperficial), asupra valorilor energiilor de legătură cu catalizatorul[2]). Luarea în considerare a ultimului factor a condus la expresia generală :

$$q = q^\circ + \lambda \qquad \text{(XLII, 2—12)}$$

---

[1]) E. Segal, „Seminar de cataliză eterogenă", București, 1967.

[2]) A. A. Balandin, „Sovremennoe sostoianie multipletnoi teorii gheteroghennogo kataliza", Moskva, 1968, p. 147, 169.

în care $q^\circ = \Sigma Q^0_{AK}$, iar termenul λ denumit *termen de sublimare* redă influența atomilor catalizatorului vecini cu centrul activ asupra potențialului de adsorbție. Termenul de sublimare λ depinde de modul de preparare al catalizatorului prin care se generează centrii activi. Fără a intra în detalii privind semnificația și modul de evaluare al acestui termen, vom sublinia doar faptul că relația (XLII, 2—12) redă în fapt influența chimismului interacției dintre reactanți și catalizatori (termenul q°) și al genezei sale (termenul de sublimare) asupra activității catalitice. Principiul corespondenței energetice redă în mod unitar cele două aspecte controversate ale teoriei catalizei eterogene.

3. APRECIERI CRITICE ASUPRA TEORIEI MULTIPLEȚILOR

— Cele două laturi ale teoriei multipleților, corespondența geometrică și corespondența energetică, reprezintă de fapt două elemente separate ale unei probleme unice ce constă din descrierea actelor catalitice elementare cu ajutorul suprafețelor de energie potențială. Evident, această separare oarecum artificială este impusă de complexitatea problemei și dificultățile corespunzătoare de calcul [1]).

— Mecanismul sextet se dovedește a fi infirmat în unele cazuri. Astfel, se cunoaște că în catalizatorii de Cr_2O_3, centrul activ al dehidrogenării ciclohexanului este un dublet. Acesta mijlocește nu numai dehidrogenarea ciclohexanului ci și a ciclului constînd din cinci atomi de carbon [2]).

— Filmele de fier avînd o rețea cubică centrată mijlocesc de asemenea dehidrogenarea ciclohexanului[3]), deși aceștia nu expun moleculelor reactantului centrii de adsorbție grupați astfel, încît cerințele corespondenței geometrice ale teoriei multipleților să fie respectate.

— Cercetarea suprafeței unor catalizatori prin metodele difracției electronilor lenți și microscopiei electronice a arătat că interacția acesteia cu gazele ce suferă transformarea catalitică conduce la modificări importante ale dispoziției centrilor de adsorbție și a distanțelor dintre aceștia. Asemenea fenomene se observă în cazul chemosorbției hidrogenului pe nichel[4]). În asemenea condiții, se pune problema în ce măsură are sens o corespondență geometrică în raport cu parametrii reticulari de volum.

— După cum a rezultat din prezentarea principiului corespondenței geometrice, dintre cei doi factori ce determină viteza de reacție, entropia de activare și energia de activare, în cadrul teoriei multipleților se consideră numai cel de-al doilea.

Cu toate elementele criticabile și contradicțiile interne pe care le prezintă, teoria multipleților prezintă o deosebită importanță ca o teorie în cadrul căreia s-a pus pentru prima oară problema găsirii unor criterii cantitative pentru activitatea catalitică optimă.

---

[1]) O. M. Poltorak, op. cit., p. 87, 95.
[2]) G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, op. cit., p. 405.
[3]) A. Clark, op. cit., p. 307, 308.
[4]) I. H. Germer, A. V. MakRae, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1382 (1962).

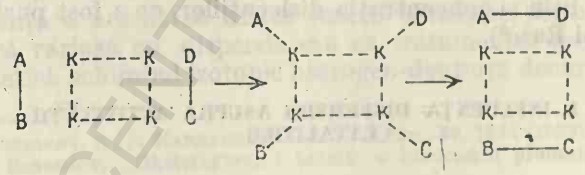
Capitolul XLIII

FACTORUL GEOMETRIC ÎN CATALIZA ETEROGENĂ

În cadrul teoriei catalizei eterogene se manifestă tendința de a raporta activitatea catalitică la anumite proprietăți ale suprafeței catalizatorului, separate sau în interacțiie cu reactanții, pentru care s-a încetățenit denumirea de factori. Astfel, teoria multipleților, după cum s-a arătat, se sprijină în mare măsură pe factorul geometric. Un alt factor important în cataliza eterogenă este factorul electronic. Considerarea acestor factori permite redarea unor aspecte parțiale ale actului catalitic unic. Cu cît unul sau altul din factori se manifestă practic, predominînd față de ceilalți, cu atît valoarea sa interpretativă și predictivă este mai mare.

Revenind acum la factorul geometric, am arătat că acesta se referă la relațiile ce se pot stabili între activitatea catalitică și separația dintre centrii de adsorbție superficiali. Vom prezenta în continuare și alte puncte de vedere teoretice sau sistematizări ale datelor experimentale ce se încadrează în această accepțiune a factorului geometric. Unele lucrări de sinteză mai noi includ în factorul geometric și alte elemente, ca influența distorsiunilor rețelei cristaline a catalizatorului sau influența gradului de dispersie a catalizatorului asupra activității catalitice.

Cu privire la legătura dintre activitatea catalitică și dispoziția centrilor superficiali ai catalizatorului, menționăm schema propusă de Polanyi[1]) pentru reacția (XLII, 1—1) sugerată de analiza cuanto-mecanică a problemei. Spre deosebire de mecanismul dublet al lui Balandin, potrivit schemei Polanyi,



reacția necesită patru centri ai suprafeței catalizatorului. De fapt, schema lui Polanyi nu se referă atît la numărul atomilor superficiali din centrul activ catalitic, cît la numărul de valențe ale suprafeței necesare pentru desfășurarea reacției.

Datele lui Beeck referitoare la activitatea catalitică a unor filme metalice în reacția de hidrogenare a etilenei în funcție de separația dintre atomii vecini, evidențiază de asemenea existența unei valori a acestui parametru (3,75 Å), pentru care viteza de transformare este maximă[2]) (fig. XLIII—1).

---

[1]) M. Polanyi, *Z.Elektrochem.*, 35, 561 (1929).
[2]) O. Beeck, *Discuss. Faraday Soc.*, 8, 118 (1950).

Se observă de asemenea că activitatea filmelor orientate de nichel este superioară activității filmelor neorientate. Fenomenul se explică prin faptul că pe fața (110) a nichelului, unii atomi sînt separați prin distanța de 3,52Å, apropiată de separația optimă.

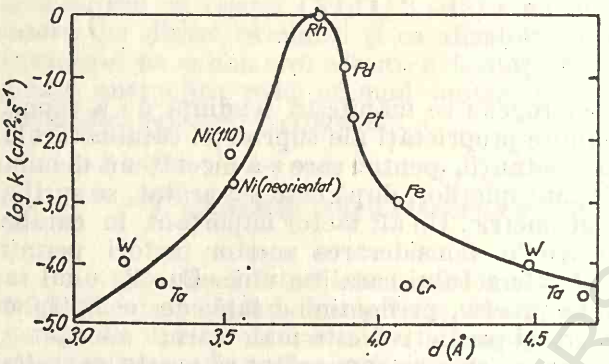


Fig. XLIII —1. — Dependența vitezei hidrogenării etilenei pe filme metalice de distanța dintre atomii reticulari vecini.

În literatura de specialitate sînt cunoscute unele încercări de a pune în legătură activitatea catalitică cu existența dislocațiilor în rețeaua cristalină a catalizatorului. Menționăm cercetările datorate lui Duell și Robertson, care au realizat așa-numitul nichel superactiv în descompunerea acidului formic prin tehnica de „flashing" (încălzire de scurtă durată a filamentelor la temperatura de peste 1 000°C). Superactivitatea se menține în filamentele răcite, fiind atribuită dislocațiilor rezultate în urma difuziei și agregării vacanțelor produse prin încălzire[1]). Alte experiențe au arătat că bombardarea suprafeței catalizatorului de argint cu ioni pozitivi de argon are drept consecință modificarea parametrilor cinetici ai descompunerii acidului formic în urma creșterii concentrației dislocațiilor[2]). Menționăm în final o legătură liniară dintre viteza de deshidratare a alcoolului etilic pe cristale de fluorură de litiu și concentrația dislocațiilor, ce a fost pusă în evidență de către Hall și Rase[3]).

1. INFLUENȚA DISPERSIEI ASUPRA ACTIVITĂȚII CATALITICE

Cercetarea influenței gradului de dispersie a catalizatorilor asupra activității catalitice ridică din nou problema ponderii cu care această proprietate reflectă chimismul interacției cu reactanții sau proprietățile centrilor activi (legate de modul de obținere și de tratamentul prealabil al catalizatorului). Într-adevăr, dacă activitatea specifică a unui catalizator (activitatea raportată la suprafața catalizatorului sau alte mărimi derivate din aceasta) este constantă pentru diferite valori ale dispersiei, se poate conchide că factorul determinant al activității catalitice este interacția chimică dintre catalizatori și substanțele supuse transformării.

[1]) M. J. Duell, A. J. B. Robertson, *Trans.Faraday Soc.*, **57**, 1416 (1961).
[2]) H. M. C. Sosnovsky, *J.Phys. and Chem.Solids*, **10**, 304 (1959).
[3]) J. W. Hall, H. F. Rase, *Nature*, **199**, 585 (1963).

Dacă, dimpotrivă, activitatea specifică variază cu dispersia sau depinde de starea catalizatorului în general, este necesar să se ia în considerare și existența centrilor activi.

Reluînd unele cercetări mai vechi privind activitatea catalitică a platinei în reacția de oxidare a bioxidului de sulf și aplicînd o metodă originală pentru determinarea suprafeței platinei[1]), Boreskov a arătat că activitatea specifică variază cu mai puțin de un ordin de mărime[2]) pentru valori ale suprafeței specifice cuprinse între $3 \cdot 10^5$ $cm^2 \cdot g^{-1}$ (0,2 % Pt pe SiO_2) și 6,9 $cm^2 \cdot g^{-1}$ (folie de platină). Pe baza acestor rezultate și a altora similare[3]), Boreskov supune unei critici severe teoria centrilor activi, subliniind faptul că activitatea catalitică este determinată de caracterul interacției chimice dintre catalizatori și reactanți. Rezultate asemănătoare cu cele ale lui Boreskov au fost obținute și de către Boudart[4]) și colaboratorii, care au arătat că activitatea catalitică specifică a platinei în reacția de hidrogenare a ciclopropanului nu depinde practic de dispersie. În locul suprafeței platinei, Boudart utilizează *dispersia ce se definește ca raportul procentual între numărul atomilor de platină superficiali și numărul total al atomilor de platină.* Pentru măsurarea dispersiei platinei a fost utilizată o metodă originală de titrare a oxigenului adsorbit în prealabil pe platină cu hidrogen la temperatura camerei[5]). Vitezele specifice de hidrogenare a ciclohexenei pe Pt/SiO_2[6]) și a acetonitrilului pe Ni/Al_2O_3[7]) s-au dovedit de asemenea independente de dispersia componentei active. Astfel de reacții a căror viteză specifică (ce poate fi exprimată prin numărul moleculelor transformate în unitatea de timp pe atom superficial al componentei active) nu depinde de dispersia catalizatorului, au fost denumite de către Boudart, *reacții insensibile la structură*[8]). Arătînd că dimensiunile liniare optime pentru testarea sensibilității structurale a reacțiilor catalizate de platină sînt cuprinse în intervalul 8—50 Å (interval în care au loc modificări importante ale structurii catalizatorului), Poltorak și colaboratorii au stabilit de asemenea insensibilitatea la structură a unor reacții de hidrogenare, dehidrogenare și hidrogenoliză[9]).

Experiența a arătat că există reacții catalitice pentru care activitatea specifică variază cu dispersia sau cu tratamentul prealabil al catalizatorului. Astfel, schimbul izotopic hidrogen-deuteriu decurge pe Pt/SiO_2

---

[1]) G.K. Boreskov, A. P. Karnaukov, *Zhur.fiz.Khim.*, 26, 1814 (1952).

[2]) G. K. Boreskov, „Gheteroghenn i kataliz v himiceskoi promișlennosti", Moskva, 1955, p. 5.
O. M. Poltorak, op.cit., p. 84.

[3]) G. K. Boreskov, V. S. Cesalova, *Zhur.fiz.Khim.*, 30, 2560 (1956).
G. K. Boreskov, ibidem, 31, 937 (1957).

[4]) M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, C. G. Harkins, *J.Catalysis*, 6, 92 (1966).

[5]) J. E. Benson, M. Boudart, ibidem, 4, 704 (1965).

[6]) E. Segal, R. J. Madon, M. Boudart, ibidem, 52, 45 (1978).

[7]) P. Popescu, E. Segal, Buletinul Institutului Politehnic București, seria chimie-metalurgie (sub tipar).

[8]) M. Boudart, *AIChE Journal*, 18, 465 (1972).

[9]) O. M. Poltorak, V. S. Boronin, A. N. Mitrofanova, „Osnovî predvidenia kataliticeskoi aktivnosti", Moskva, vol. II, 1970, p. 258.
O. M. Poltorak, V. S. Boronin, *Zhur.fiz.Khim.*, 40, 2990 (1966); *Intern.Chem.Eng.*, 7, 452 (1967).

cu viteză mai mare decît pe platină masivă, platină spongioasă sau negru de platină[1]). În cazul hidrogenolizei neopentanului la izobutan și metan pe platină, activitatea specifică depinde de tratamentul termic prealabil al catalizatorului[2]). Reacțiile din această categorie au fost denumite de către Boudart *reacții sensibile la structură*. Paralel cu hidrogenoliza, catalizatorii de platină mijlocesc și izomerizarea neopentanului. Se remarcă o creștere importantă a activității de izomerizare pentru catalizatorii supuși tratamentului termic la 900°C. Fenomenul se atribuie formării, în urma tratamentului termic, a unor aranjamente de trei atomi pe fețele (111) ale platinei, care favorizează izomerizarea și împiedică hidrogenoliza. Cele arătate constituie o dovadă certă a existenței centrilor activi în catalizatorii de platină[3]).

[1]) M. A. Abdeenko, G. K. Boreskov, M. G. Slinko, *Problemî kinetiki i kataliza*, **9**, 61 (1957).
[2]) M. Boudart, A. W. Aldag, L. D. Ptak. J. E. Benson, *J. Catalysis*, **11**, 35 (1968).
[3]) M. Boudart, AIChE *Journal*, **18**, 465 (1972).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY

Capitolul XLIV

TEORIA ANSAMBLELOR ACTIVE

1. GENERALITĂŢI

În legătură cu sensibilitatea structurală, precum şi cu o nouă imagine a centrului activ, prezintă interes familiarizarea cu una din cele mai originale şi controversate teorii ale catalizei, teoria ansamblelor active, elaborată de către Kobozev[1]). Teoria ansamblelor active reprezintă o teorie care operează principalmente cu catalizatori suportaţi, avînd un conţinut foarte mic al componentei active. Suprafaţa suportului poate fi considerată ca o secţiune printr-o structură în mozaic[2]), cu domenii în care atomii componentei active se pot deplasa liber, dar ale căror limite reprezintă bariere geometrice şi energetice care nu pot fi depăşite de aceşti atomi (fig. XLIV—1). Kobozev a denumit aceste regiuni ale suprafeţei, *domenii*

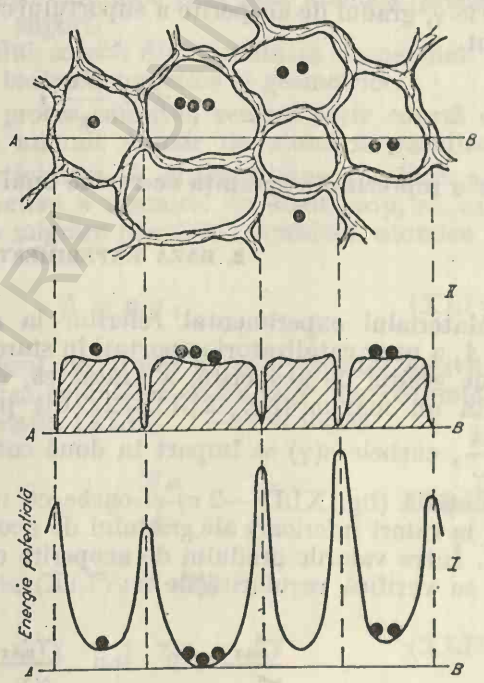


Fig. XLIV—1. — Domenii de migrare liberă cu ansamble constituite din numere variabile de atomi ai componentei active ; reprezentarea lor ca (I) — bariere energetice : (II) — bariere geometrice.

---

1) N. I. Kobozev, *Acta Physicochim. URSS*, 9, 1 (1938) ; 21, 7, 943 (1946) ; *Zhur.fiz.Khim.*, 13, 1 (1939).
G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, op.cit., p. 412.

2) Structura în mozaic constă din totalitatea unor blocuri cristaline avînd dimensiuni liniare, cuprinse în intervalul 10^{-6} —10^{-4} cm, dezorientate unele în raport cu altele. Structura în mozaic se caracterizează deci prin prezenţa unor suprafeţe interne.

de migrare liberă. Corpusculele componentei active se dispun pe suprafața suportului sub forma unor grupări constituite din numere variabile de atomi, localizate în domenii de migrare liberă, denumite *ansamble.*

Probabilitatea de formare a unui ansamblu n atomic al componentei active într-un domeniu de migrare liberă cu suprafața mijlocie Δ, al suportului cu suprafața specifică s, numărul de atomi al componentei active pe 1 g suport fiind N, are forma (Apendice XVII):

$$W_n = \frac{\chi^n e^{-\chi}}{n!}, \qquad \text{(XLIV, 1—1)}$$

unde n reprezintă numărul mijlociu de atomi ai componentei active dintr-un domeniu de migrare liberă, iar

$$\chi = N \frac{\Delta}{s}. \qquad \text{(XLIV, 1—2)}$$

Formula (XLIV, 1—1) redă o distribuție tip Poisson pentru repartiția atomilor componentei active în domeniul de migrare liberă.

Fie γ, gradul de acoperire a suportului cu atomii componentei active. Evident,

$$\gamma = \frac{N\sigma}{s}, \qquad \text{(XLIV, 1—3)}$$

în care σ reprezintă suprafața ce revine unui atom al componentei active.

2. BAZA EXPERIMENTALĂ

Materialul experimental referitor la dependența activității catalitice, A, a unor catalizatori suportați în stare de diluție superficială înaintată, de gradul de acoperire, a arătat că, în toate cazurile, curba $A(\gamma)$ prezintă un maxim (fig. XLIV—2). Cît privește activitatea specifică, $a = \frac{A}{\gamma}$, curbele $a(\gamma)$ se împart în două categorii: a) curbe cu scădere exponențială (fig. XLIV—2 *a*) și curbe cu maxim (fig. XLIV—2 *b*) deplasat la valori inferioare ale gradului de acoperire față de maximul activității. Între valorile gradului de acoperire corespunzător celor două maxime, se verifică regularitățile [1]):

$$\frac{\gamma^A_{max}}{\gamma^a_{max}} = 2 \quad \text{sau} \quad \frac{\gamma^A_{max}}{\gamma^a_{max}} = 1{,}5.$$

Explicarea regularităților semnalate a condus la teoria ansamblelor active, a cărei expunere formează obiectul paragrafului următor.

---

[1]) G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, op.cit., p. 418.

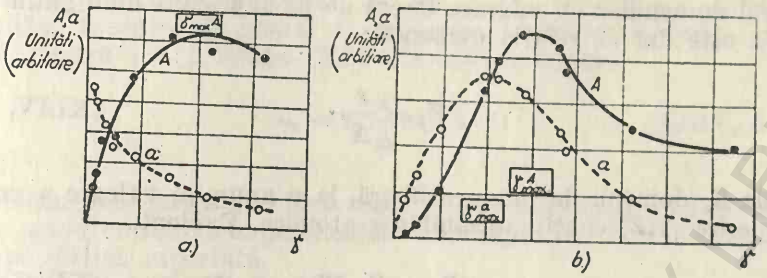


Fig. XLIV—2. — Curbele A(γ) — ● și a(γ) — O pentru : *a*) oxidarea bioxidului de sulf pe platină depusă pe alumogel ; *b*) sinteza amoniacului pe fier depus pe alumogel.

3. TEORIA ANSAMBLELOR ACTIVE

La baza teoriei au fost puse următoarele premise :

1) Purtătorul activității catalitice este faza atomică (precristalină) a catalizatorului depus pe suport.

2) Suprafața suportului constă din totalitatea domeniilor de migrare liberă, separate prin bariere energetice și geometrice.

3) Pentru un anumit proces catalitic, centrul activ constă dintr-un ansamblu format dintr-un anumit număr de atomi ai catalizatorului.

Să calculăm acum activitatea A_n și activitatea specifică a_n corespunzătoare ansamblelor active n atomice. În acest scop, să exprimăm suprafața unui domeniu de migrare liberă în suprafețe atomice σ, după cum urmează :

$$\Delta = p\,\sigma\,, \qquad \text{(XLIV, 3—1)}$$

în care p reprezintă numărul de atomi ai componentei active dintr-o celulă de migrare la saturarea suprafeței cu un strat monoatomic. Ținînd seama de (XLIV, 3—1), relația (XLIV, 1—2) ia forma

$$\chi = p\,\frac{N\sigma}{s} \qquad \text{(XLIV, 3—2)}$$

sau, avînd în vedere relația (XLIV, 1—3),

$$\chi = p\,\gamma\,. \qquad \text{(XLIV, 3—3)}$$

Ținînd seama de acest rezultat, formula (XLIV, 1—1) devine :

$$W_n = \frac{(p\gamma)^n}{n!}\,e^{-p\gamma}. \qquad \text{(XLIV, 3—4)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Numărul domeniilor de migrare liberă de pe suprafața unui gram de suport Z_0, este dat de relația evidentă:

$$Z_0 = \frac{s}{\Delta} \cdot \qquad \text{(XLIV, 3—5)}$$

Din cele Z_0 domenii de migrare liberă, la o anumită valoare a gradului de acoperire γ, Z_n conțin ansamble n atomice. Evident,

$$Z_n = Z_0 \; W_n \qquad \text{(XLIV, 3—6)}$$

sau, ținînd seama de (XLIV, 3—4) și (XLIV, 3—5),

$$Z_n = \frac{s}{\Delta} \frac{(p\gamma)^n}{n!} e^{-p\gamma}. \qquad \text{(XLIV, 3—7)}$$

Dacă se notează cu r_n activitatea unui ansamblu n atomic, activitatea totală A_n poate fi calculată după cum urmează:

$$A_n = r_n Z_n \qquad \text{(XLIV, 3—8)}$$

sau, ținînd seama de (XLIV, 3—7),

$$A_n = r_n \frac{s}{\Delta} \frac{(p\gamma)^n}{n!} e^{-p\gamma}. \qquad \text{(XLIV, 3—9)}$$

Corespunzător, activitatea specifică $a_n \left(a_n = \frac{A_n}{\gamma} \right)$ va fi dată de expresia:

$$a_n = r_n \frac{s}{\Delta} \frac{p^n \gamma^{n-1}}{n!} e^{-p\gamma}. \qquad \text{(XLIV, 3—10)}$$

Ținînd seama că:

$$\left(\frac{dA_n}{d\gamma} \right)_{\gamma=\gamma^A_{max}} = 0 \quad \text{și} \quad \left(\frac{da_n}{d\gamma} \right)_{\gamma=\gamma^a_{max}} = 0,$$

rezultă:

$$\left.\begin{aligned} p\,\gamma^A_{max} &= n \\ p\,\gamma^a_{max} &= n-1 \end{aligned}\right\} \cdot \qquad \text{(XLIV, 3—11)}$$

Prin rezolvarea ecuațiilor (XLIV, 3—11) în raport cu n și p, se obține:

$$n = \frac{\gamma^A_{max}}{\gamma^A_{max} - \gamma^a_{max}}, \qquad \text{(XLIV, 3—12)}$$

$$p = \frac{1}{\gamma^A_{max} - \gamma^a_{max}} \cdot \qquad \text{(XLIV, 3—13)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Relaţiile (XLIV, 3—9) şi (XLIV, 3—10) redau dependenţa activităţii şi activităţii specifice de gradul de acoperire, în acord cu datele experimentale. Pentru $n = 1$, relaţia (XLIV, 3—10) ia forma:

$$a_1 = r_1 \frac{s}{\Delta} e^{-p\gamma}. \qquad \text{(XLIV, 3—14)}$$

În acest caz, activitatea specifică scade exponenţial cu gradul de acoperire, în acord cu datele experimentale referitoare la oxidarea bioxidului de sulf pe platină suportată.

Din sistemul (XLIV, 3—11) mai rezultă:

$$\frac{\gamma^A_{max}}{\gamma^a_{max}} = \frac{n}{n-1}. \qquad \text{(XLIV, 3—15)}$$

Pentru $n = 2$ şi $n = 3$, se regăsesc regularităţile experimentale înainte semnalate. Formulele (XLIV, 3—12) şi (XLIV, 3—13) permit valorificarea curbelor $A(\gamma)$ şi $a(\gamma)$ pentru găsirea numerelor n şi p. Astfel, din curbele prezentate în figura XLIV—2, se obţine:

— $n = 1$, $p = 100$, pentru oxidarea SO_2 pe platină suportată pe alumogel,

— $n = 3$, $p = 1\,000$, pentru sinteza amoniacului pe fier depus pe alumogel.

Cunoscînd valoarea numărului p, suprafaţa unui atom al componentei active şi suprafaţa specifică, pe baza formulelor (XLIV, 3—1) şi (XLIV, 3—5) se pot calcula suprafaţa mijlocie, Δ, a unui domeniu de migrare liberă şi numărul domeniilor de migrare liberă, Z_0. Utilizînd aceste date împreună cu valoarea cunoscută a lui n, din formula (XLIV, 3—10) se poate determina activitatea r_n a ansamblului n atomic.

Prelucrarea a numeroase date experimentale privind reacţiile catalizate pe metale suportate la grade de acoperire mici a arătat că reacţiile de oxidare au loc pe ansamble monoatomice sau, în general, ansamble cu un număr impar de atomi, iar reacţiile de hidrogenare necesită ansamble biatomice şi ansamble hexaatomice. De remarcat că ansamblele hexaatomice nu se întîlnesc numai la hidrogenarea ciclurilor hexaatomice, ci şi la hidrogenarea dublelor legături din acidul maleic sau hexene sau la hidrogenarea triplelor legături în dimetilacetilenilcarbinol. Menţionăm de asemenea rezultatele obţinute pentru sinteza amoniacului pe catalizator de fier suportat pe alumogel, potrivit cărora, indiferent de natura suportului, centrul activ se dovedeşte ansamblul triatomic. Datele prezentate sugerează că, în opoziţie cu principiul corespondenţei geometrice, structura centrului activ nu este atît determinată de structura moleculelor supuse transformării catalitice, cît de natura procesului catalitic însuşi.

Particularizarea relaţiei (XLIV, 3—10) pentru $\gamma^a_{max} = \frac{n-1}{p}$ ce rezultă din (XLIV, 3—11), conduce la expresia:

$$a_n^{max} = r_n \frac{sp}{\Delta} \frac{(n-1)^{n-1}}{n!} e^{-(n-1)}. \qquad \text{(XLIV, 3—16)}$$

Din (XLIV, 3—16) și (XLIV, 3—10), se obține:

$$\frac{a_n}{a_n^{max}} = \left(\frac{e}{n-1}\right)^{n-1} (p\gamma)^{n-1} e^{-p\gamma}. \qquad \text{(XLIV, 3—17)}$$

Potrivit acestui din urmă rezultat, curba $\frac{a_n}{a_n^{max}}(p\,\gamma)$ cuprinde toate cazurile de cataliză pe un anumit tip de centru activ (o anumită valoare a lui n). După cum rezultă din figura XLIV — 3, experiența confirmă această prevedere a teoriei.

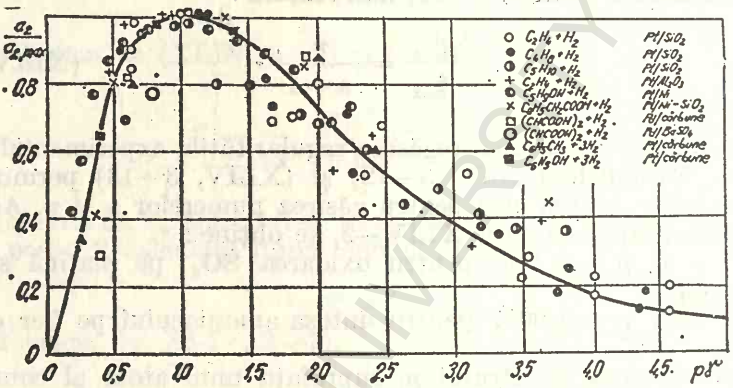


Fig. XLIV—3. — Curba $\frac{a_2}{a_2^{max}}(p\,\gamma)$.

Fenomenul de otrăvire a catalizatorilor poate fi de asemenea descris în lumina teoriei ansamblelor active[1]). Fie q numărul moleculelor de otravă ce se adsorb pe 1 g catalizator suportat. Numărul mijlociu de molecule ale otrăvii dintr-un domeniu de migrare liberă, χ_q, este dat de relația:

$$\chi_q = \frac{q}{Z_0}. \qquad \text{(XLIV, 3—18)}$$

Probabilitatea ca m molecule de otravă să intre într-un domeniu de migrare liberă, W_m, este dată de o lege de distribuție de tip Poisson

$$W_m = \frac{\chi_q^m e^{-\chi_q}}{m!} \qquad \text{(XLIV, 3—19)}$$

sau, ținînd seama de (XLIV, 3—18),

$$W_m = \frac{1}{m!}\left(\frac{q}{Z_0}\right)^m e^{-\frac{q}{Z_0}}. \qquad \text{(XLIV, 3—20)}$$

[1]) G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, op.cit., p. 433.

Să observăm în continuare că blocarea, fie și a unui singur atom din centrul activ, conduce la dezactivarea ansamblului. Pe de altă parte, moleculele de otravă care nimeresc în domeniile de migrare liberă cu ansamble neactive sau se adsorb pe centrii suportului, sînt ineficiente din punctul de vedere al otrăvirii. Prin urmare, din cele q molecule de otravă, numai q_{ef} otrăvesc centrii activi. Fie δ probabilitatea de otrăvire efectivă ce se definește prin relația:

$$\delta = \frac{q_{ef}}{q}. \qquad \text{(XLIV, 3—21)}$$

Fie Z_n numărul centrilor activi dintr-un gram de catalizator suportat, iar Z_{otr} numărul centrilor activi otrăviți. Ținînd seama de cele arătate, rezultă:

$$Z_{otr} = Z_n \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{q_{ef}}{Z_0}\right)^m e^{-\frac{q_{ef}}{Z_0}} \qquad \text{(XLIV, 3—22)}$$

sau, avînd în vedere relația (XLIV, 3—21),

$$Z_{otr} = Z_n e^{-\frac{\delta q}{Z_0}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{\delta q}{Z_0}\right)^m. \qquad \text{(XLIV, 3—23)}$$

Din suma în raport cu m lipsește evident termenul cu $m = 0$ care nu corespunde otrăvirii.

Să notăm cu Z_{neotr}, numărul domeniilor de migrare liberă neotrăvite. Întrucît $Z_{neotr} = Z - Z_{otr}$, sau

$$Z_{neotr} = Z_n \left[1 - e^{-\frac{\delta q}{Z_0}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{\delta q}{Z_0}\right)^m\right] =$$

$$= Z_n e^{-\frac{\delta q}{Z_0}} \left[e^{\frac{\delta q}{Z_0}} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{\delta q}{Z_0}\right)^m\right],$$

prin dezvoltarea în serie a exponențialei din paranteză, se obține:

$$Z_{neotr} = Z_n e^{-\frac{\delta q}{Z_0}} \left[\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{\delta q}{Z_0}\right)^m - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{\delta q}{Z_0}\right)^m\right]. \qquad \text{(XLIV, 3—24)}$$

În fine, operînd în (XLIV, 3—24) diferența din paranteză, rezultă:

$$Z_{neotr} = Z_n e^{-\frac{\delta q}{Z_0}}. \qquad \text{(XLIV, 3—25)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înmulțirea relației (XLIV, 3—25) cu activitatea unui centru activ conduce la legea de otrăvire:

$$A = A_0 e^{-\frac{\delta q}{z_0}}, \qquad \text{(XLIV, 3—26)}$$

în care A reprezintă activitatea catalizatorului otrăvit, iar A_0 activitatea catalizatorului neotrăvit.

Experiența confirmă valabilitatea legii de otrăvire (XLIV, 3—26). Dintre izotermele de otrăvire descrise de relația (XLIV, 3—26), menționăm pe cele referitoare la otrăvirea catalizatorului de fier suportat, pentru sinteza amoniacului, de către oxigen și otrăvirea catalizatorului de platină, pentru descompunerea apei oxigenate de către mercur și plumb.

Kobozev a extins teoria sa și asupra catalizatorilor ionici și organici pentru care, spre deosebire de catalizatorii metalici, suportul exercită o influență importantă asupra activității catalitice[1]). Sistemele catalitice la care această influență se manifestă cel mai puternic sînt fermenții ce pot fi tratați drept catalizatori iono-organici complecși, constituiți dintr-o grupare activă (ion metalic, NH_2, OH), denumită agon sau protogen, și suportul proteic al acesteia, denumit feron. Efectul suportului de mărire a activității catalitice este cu atît mai pronunțat cu cît acesta are o structură mai complexă (ce poate fi exprimată cu o aproximație satisfăcătoare prin masa moleculară). Acest efect poartă numele de *efect de agravare* și se datorește principalmente capacității structurilor organice complexe de a reține un timp energia de reacție și de a o comunica grupării active, reducînd în acest fel energia de activare[2]).

Examinarea critică a teoriei ansamblelor active arată că aceasta a propus un model al centrilor activi pe baza căruia se poate evalua activitatea catalitică. Teoria ansamblelor active prevede sensibilitate structurală pentru reacțiile studiate. După cum s-a arătat în capitolul anterior, acest rezultat a fost infirmat de cercetări mai recente. Studiile experimentale asupra unor catalizatori de fier[2]) și platină[3]) suportați la diluțiile pentru care Kobozev a presupus o stare amorfă a componentei active au arătat că, de fapt, acestea prezintă structură cristalină identificată magnetic și röntgenografic. Cele arătate conduc la concluzia necesității continuării investigațiilor asupra catalizatorilor suportați la diluții extreme ale componentei active, în scopul cunoașterii amănunțite a proprietăților acestor sisteme catalitice.

---

[1]) N. I. Kobozev, *Ucenîe zapiski MGU*, 86, 13 (1946).
D. V. Sokolskii, V. A. Druz, op.cit., p. 190.
[2]) S. L. Kiperman, M. I. Temkin, *Problemî kinetiki i kataliza*, 6, 206 (1949).
[3]) V. S. Cesalova, „Gheteroghennîi kataliz v himiceskoi promîșlennosti", Moskva, 1955, p. 132.

Capitolul XLV

TEORIILE SUPRAFEȚEI CATALITICE ACTIVE ȘI A SUPRASATURĂRII

După cum s-a arătat în capitolul XLII, calculul potențialului de adsorbție conduce la formula (XLII, 2—12) ce reflectă atît contribuția interacției chimice (termenul $q°$), cît și cea datorită centrilor activi (termenul de sublimare λ) la valoarea activității catalitice. Prezentăm în continuare două concepții teoretice legate de preponderența fiecăruia din acești termeni, cunoscute în literatură ca teoria suprafeței catalitice active și teoria suprasaturării.

1. TEORIA SUPRAFEȚEI CATALITICE ACTIVE

Elaborată de Boreskov [1]), teoria suprafeței catalitice active își are originea în critica pe care acesta a emis-o cu privire la centrii activi în cataliza eterogenă. După cum am arătat în paragraful XLIII. 1, critica s-a bazat pe observația experimentală a constanței activității specifice a unor catalizatori de aceeași structură chimică, observație generalizată sub forma regulii lui Boreskov[2]).

Potrivit teoriei suprafeței cristaline active, activitatea catalitică specifică este determinată de natura chimică a catalizatorului, corp solid cu structura electronică complexă, de interacția suprafeței sale cu reactantul, fiind legată de poziția pe care acesta o ocupă în sistemul periodic.

Spre deosebire de compușii chimici propriu-ziși, caracterizați de anumite valori ale energiei de legătură, combinațiile superficiale sînt caracterizate prin intervale de variație a energiei de legătură. Această împrejurare conferă combinațiilor superficiale însușiri mai puțin discrete decît cele corespunzătoare compușilor chimici de volum.

Deși teoria suprafeței cristaline active apare ca o dezvoltare a teoriei multipleților, trebuie subliniat faptul că aceasta este mai generală, întrucît cuprinde nu numai adsorbția și desorbția ca fenomene limitative ale actului catalitic, ci și interacția dintre reactanți pe suprafața catalizatorului.

Examinînd în mod critic teoria suprafeței cristaline active, se poate aprecia ca un merit al acesteia faptul că a atras atenția cercetătorilor asupra cuasiconstanței activității catalitice specifice a unui anumit catalizator.

Avînd în vedere însă că pentru justificarea experimentală a teoriei s-au utilizat catalizatori obținuți în condițiile instituirii echilibrului ter-

---

1) G. K. Boreskov, op. cit.
2) D. V. Sokolski, V. A. Druz, op.cit., p. 247.

mic pe suprafață (de exemplu, catalizatori de platină), practic, s-au comparat catalizatorii identici din punctul de vedere al microstructurii suprafeței. În asemenea condiții, este normal ca activitatea specifică să nu varieze[1]). De aceea, nu se poate afirma cu certitudine că interacția chimică superficială epuizează complexele fenomene catalitice și nici nu se poate nega rolul centrilor activi în cataliza eterogenă. Unele probleme legate de tratarea centrilor activi ca structuri de neechilibru formează obiectul paragrafului următor.

2. TEORIA SUPRASATURĂRII

Să analizăm acum cazul cînd potențialul de adsorbție se reduce doar la termenul de sublimare, adică în ecuația (XLII, 2—12), $\lambda \gg q^0$. În asemenea condiții, un rol important în acțiunea catalitică revine centrilor activi ai suprafeței și modului de rezolvare a acestora. Teoria suprasaturării elaborată de Roghinski [2]) este o teorie a preparării catalizatorilor, a generării pe suprafața acestora a centrilor activi, care să condiționeze valori optime ale activității catalitice. Cu alte cuvinte, odată ales un catalizator optim din punctul de vedere al naturii chimice, teoria suprasaturării își propune să indice căile de obținere a catalizatorului optim din punctul de vedere al compoziției, suprafeței accesibile reacției, rezistenței mecanice și durabilității. Spre deosebire de alte teorii ale centrilor activi, teoria suprasaturării nu-și propune să dea un model concret al acestora, ci doar să stabilească unele principii generale de reglare a activității catalizatorilor în funcție de starea lor termodinamică, mai exact, de starea termodinamică a suprafeței.

Premisa de bază a teoriei suprasaturării poate fi formulată după cum urmează: activitatea catalitică este în mare măsură mijlocită de formații superficiale instabile, caracterizate prin valori anormale ale energiei libere, diferite de valorile de echilibru. Energia liberă de exces a suprafeței poate fi măsurată prin suprasaturare ce constă din variația energiei libere care însoțește trecerea de la starea instabilă din punct de vedere termodinamic la starea stabilă. Potrivit teoriei suprasaturării, corpurile active din punct de vedere catalitic sînt și termodinamic active, fiind caracterizate prin valori anormale ale efectelor termice care însoțesc dizolvarea, false echilibre și valori anormale ale proprietăților fizice (capacitatea calorifică, conductibilitatea electrică etc.). Teoria suprasaturării nu pretinde că procesele catalitice se realizează cu exclusivitate prin structuri de neechilibru, ci doar atrage atenția asupra importanței și frecvenței relativ ridicate cu care suprasaturarea energetică intervine în cataliza eterogenă.

Se disting patru tipuri principale de suprasaturare[3]):

1) *Suprasaturarea de fază*, ce se datorește prezenței pe suprafața catalizatorului a unor faze nestabile bogate în energie.

2) *Suprasaturarea de dispersie*, condiționată de energia liberă suplimentară asociată cu suprafața materialelor în stare de dispersie înaintată.

---

[1]) O.M. Poltorak, op.cit., p. 84.
[2]) S. Z. Roghinski, *Problemî kineliki i kataliza*, 6, 43 (1949).
[3]) B. N. Dolgov, „Kataliz v organiceskoi himii", Leningrad, 1959, p. 114.

3) *Suprasaturarea structurală*, datorată existenței defectelor structurale, creșterii neregulate a cristalelor sau valorilor anormale ale densității.

4) *Suprasaturarea de adaos* (*chimică*), condiționată de includerea de molecule sau ioni străini în rețea. La prepararea catalizatorilor cu suprasaturare de adaos, trebuie să se țină seama de existența unei concentrații optime de impurități peste care activitatea catalitică scade.

Suprasaturarea depinde de condițiile obținerii catalizatorului. Astfel, pentru descompunerea sărurilor anorganice cu obținerea oxizilor sau reducerea oxizilor cu obținerea metalelor, suprasaturarea poate fi reglată prin modificarea presiunii gazului ce se degajă, a gazului reducător sau a temperaturii. Într-adevăr, variația energiei libere, ΔA, ce însoțește formarea catalizatorului, este dată de relația [1]):

$$\Delta A = RT \ln \frac{\Pi}{P}, \qquad \text{(XLV, 2—1)}$$

unde P este presiunea la care se execută reacția, iar Π presiunea de echilibru la temperatura de lucru T. În cazul descompunerii carbonatului de nichel pentru obținerea oxidului de nichel, modificării presiunii bioxidului de carbon de la 150 mm Hg pentru $t = 250°C$ la 10^{-4} mm Hg pentru $t = 300°C$, îi corespunde o variație a suprasaturării, situată în intervalul 0,5—19 kcal/mol.

Dacă reacția catalitică eterogenă este mijlocită de porțiunile suprafeței cu energie liberă în exces, urmează că pentru a realiza structuri catalitice active, este necesar ca procesul de obținere a catalizatorului să fie condus în condiții cît mai îndepărtate de cele corespunzătoare echilibrului termodinamic.

Practic, pentru geneza catalizatorilor în condiții de neechilibru, se recomandă:

1) Reacțiile de obținere a catalizatorilor să fie astfel conduse încît să se desfășoare cu viteze cît mai mari.

2) În procesul de reducere este necesar ca debitul gazului reducător să aibă valori mari, asigurînd astfel atît valorile corespunzătoare ale suprasaturării, cît și îndepărtarea produșilor de reacție.

3) Pentru catalizatorii ce se obțin prin descompuneri endoterme, se recomandă să se lucreze la temperaturi cît mai ridicate (evitînd domeniul de sinterizare) și cu viteze cît mai mari de încălzire.

4) Dacă un catalizator se obține prin mai multe operații (precipitare, uscare, descompunere, reducere), suprasaturarea totală se obține prin însumarea suprasaturărilor corespunzătoare operațiilor parțiale. De aici rezultă necesitatea ca fiecare operație să fie condusă în condiții de suprasaturare.

Experiența confirmă prevederile teoriei. Ilustrăm cele afirmate prin datele prezentate în figura XLV—1, referitoare la modificarea vite-

---

[1]) D. V. Sokolski, V. A. Druz, op.cit., p. 235.

zei inițiale de oxidare a hidrogenului pe oxid de nichel cu energia liberă de saturare ΔA. În aproximația relativ grosieră, potrivit căreia factorul preexponențial al constantei cinetice este constant, datele prezentate

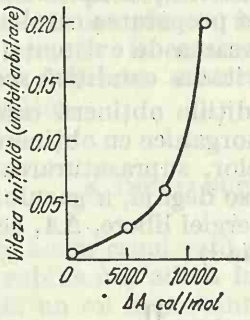


Fig. XLV—1. — Curba viteză inițială = $f(\Delta A)$ pentru oxidarea hidrogenului pe NiO.

arată că energia de activare scade liniar cu energia liberă de suprasaturare,

$$E = E_0 - \gamma \Delta A . \qquad \text{(XLV, 2—2)}$$

Potrivit acestui rezultat, suprasaturarea lărgește repartiția centrilor activi după energiile de activare, către valorile mici ale acestui important parametru cinetic.

Importanța teoriei suprasaturării care leagă însușirile termodinamice ale suprafețelor de activitatea catalitică, rezidă în caracterul său practic aplicativ. Pe baza acestei teorii au putut fi obținuți catalizatori cu mare activitate, ca formiatul de nichel pentru hidrogenarea grăsimilor, sau un catalizator de fier pentru sinteza amoniacului.

Cu privire la teoria suprasaturării au fost emise și unele puncte de vedere critice. Semnalăm cîteva din acestea:

1) Teoria suprasaturării are un caracter abstract, fiind lipsită de reprezentări bazate pe model.

2) Ținînd seama de principiul corespondenței geometrice, nu este exclusă posibilitatea ca unii catalizatori mai puțin suprasaturați, dar pe care se realizează corespondența geometrică, să fie foarte activi.

3) Materialul experimental privind comportarea catalizatorilor arată că, în condiții de reacție, aceștia prezintă o stare staționară ce poate fi atinsă pornind atît de la formele foarte active, cît și de la formele cu activitate redusă.

BCU IAȘI / UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XLVI

TEORII ELECTRONICE ALE CATALIZEI ETEROGENE (FACTORUL ELECTRONIC ÎN CATALIZA ETEROGENĂ)

Una dintre clasificările reacţiilor catalitice, deosebit de utilă pentru dezvoltarea teoriei catalizei eterogene, se datoreşte lui Roghinski[1]). Potrivit acestei clasificări, reacţiile catalitice se împart în :

— reacţii de oxido-reducere catalizate de conductori electronici (metale şi semiconductori),

— reacţii catalitice acido-bazice, mijlocite de corpuri solide izolatoare (cristale ionice, substanţe ionice amorfe).

Teoria electronică a catalizei, ale cărei baze urmează a fi expuse în continuare, are drept obiect prima categorie a proceselor catalitice din clasificarea lui Roghinski.

1. FACTORUL ELECTRONIC ÎN CATALIZA PE METALE

Cunoştinţele referitoare la structura electronică a metalelor, precum şi la mecanismul electronic al interacţiei superficiale dintre catalizatorii metalici şi reactanţii ce suferă transformarea catalitică, nu sînt suficiente pentru a se constitui într-o teorie electronică unitară a catalizei pe metale. De menţionat totuşi că unele corelaţii dintre activitatea catalitică şi proprietăţile electronice ale metalelor sînt de mare importanţă, atît pentru prevederea acţiunii catalitice, cît şi ca elemente constitutive ale unei teorii cuprinzătoare. Prezentăm în continuare cîteva legături ce au fost stabilite între activitatea catalitică şi structura electronică.

Relaţii între structura electronică şi activitatea catalitică a aliajelor de metale netranziţionale. Schwab şi colaboratorii[2]) au arătat că energia de activare, E, a descompunerii vaporilor de acid formic pe fazele α ale aliajelor Hume-Rothery [3]) pe care argintul, ca solvent, le realizează cu metalele din perioada a 5-a (Cd, In, Sn, Sb) şi din perioada a 6-a (Hg, Tl, Pb, Bi), variază cu fracţia atomică a metalului dizolvat, x, şi cu valenţa n a acestuia, potrivit relaţiei :

$$E = E_{Ag} + Ax\ (n-1)^2, \qquad \text{(XLVI, 1—1)}$$

unde E_{Ag} reprezintă energia de activare a reacţiei corespunzătoare argintului pur, iar constanta A are valoarea 11 pentru metalele din perioada

---

[1]) S. Z. Roghinski, *Doklady Akad.Nauk SSSR*, 67, 97 (1949).

[2]) M. McD. Baker G. I. Jenkins, op.cit., p. 36.
G. M. Schwab, *Discuss.Faraday Soc.*, 8, 166 (1950),

[3]) Ch. Kittel, „Introducere în fizica corpului solid", traducere din l. engleză, Bucureşti, 1971, p. 691. Vol. I, 1, p.233.

a 5-a, și 100 pentru metalele din perioada a 6-a. Rezultate similare au fost obținute și pentru alte faze ale aliajelor Hume-Rothery. Ținînd seama de faptul cunoscut că, în urma formării aliajelor, metalul dizolvat furnizează electroni ce populează nivelele libere ale argintului, creșterea energiei de activare cu cantitatea de metal dizolvat, în ipoteza că factorul preexponențial nu variază, sugerează că fenomenul determinant de viteză este transferul electronic de la acidul formic către metal.

Relații între structura electronică și activitatea catalitică a metalelor tranziționale și aliajelor de metale tranziționale. Pe baza datelor obținute de Beeck [1]), Boudart[2]) a arătat că activitatea catalitică de hidrogenare a etilenei, manifestată de unele pelicule constituite din metale tranziționale, poate fi corelată cu caracterul *d* al acestora (fig. XLVI—1). Comparînd aceste rezultate cu cele din figura XXXIX—1 construită pe baza

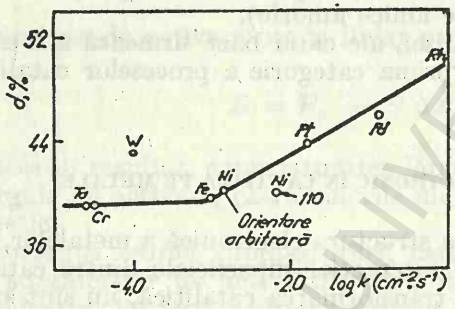


Fig. XLVI—1. — Corelația dintre caracterul *d* al unor metale tranziționale și logaritmul activității catalitice de hidrogenare a etilenei.

acelorași date, se observă cu ușurință că între factorii geometric și electronic din cataliza eterogenă se manifestă o legătură.

Activitatea catalitică poate fi de asemenea corelată ușor cu însușirile zonale ale metalelor tranziționale. După cum s-a arătat în capitolul XXXIX, aceste metale se caracterizează prin existența găurilor în banda *d*. Astfel, datele magnetice au arătat că nichelul, paladiul și platina au cîte 0,6 găuri în banda *d* pe atom. Pe de altă parte, metalele netranziționale, cum sînt cuprul, argintul și aurul, au banda *d* integral ocupată și banda *s* parțial ocupată. La dizolvarea acestor metale în metalele de tranziție, dat fiind că densitatea stărilor în banda *d* este de peste zece ori mai mare decît densitatea stărilor din banda *s*, banda *d* se populează parțial, populația de electroni crescînd cu concentrația substanței dizolvate. Corespunzător, susceptibilitatea magnetică se reduce treptat pînă la 0 pentru 0,6 atomi de metal netranzițional la un atom de metal tranzițional. Experiența arată că, într-adevăr, banda *d* se saturează la 60% (procente atomice) aur în aliajul paladiu-aur[3]) și 60% argint în aliajul paladiu-argint [4]).

Cercetarea conversiei catalitice para-orto hidrogen pe aliaje paladiu-aur[3]) a condus la rezultatul redat grafic în figura XLVI—2. Se remarcă

---

[1]) O. Beeck, *Discuss.Faraday Soc.*, **8**, 118 (1950).
[2]) M. Boudart, *J.Amer.Chem., Soc.*, **72**, 1040 (1950).
[3]) A. Couper, D. D. Eley, *Discuss.Faraday Soc.*, **8**, 105 (1950).
[4]) A. Couper, A. Metcalfe, *J.Phys.Chem.*, **70**, 1850 (1966).

un salt brusc al energiei de activare a conversiei, exact la valoarea concentrației de metal netranzițional corespunzătoare ocupării integrale a benzii *d*. Aceste rezultate evidențiază clar legătura dintre activitatea catalitică și caracterul de ocupare parțială a benzii *d*. Cît privește constanța practică a energiei de activare pînă la ocuparea integrală a zonei *d*, aceasta poate fi explicată prin excitarea electronilor *d* la suprafața Fermi [1]), fenomen care menține cuasiconstantă concentrația găurilor în banda *d*.

În afară de rolul găurilor din banda *d*, Dowden subliniază importanța gradientului densității stărilor la suprafața Fermi pentru cataliza pe aliaje ale metalelor tranziționale. Astfel, pentru aliajele nichelului cu cuprul, date privind capacitatea calorifică la temperaturi joase arată că densitatea de stări la suprafața Fermi scade brusc în apropierea valorii con-

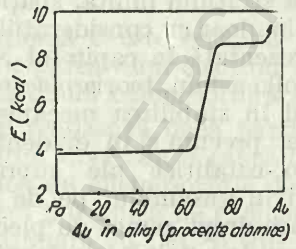


Fig. XLVI—2. — Energia de activare a conversiei para-orto hidrogen pe aliaje de paladiu-aur.

centrației de cupru corespunzătoare ocupării integrale a benzii *d*. La aceeași valoare a concentrației cuprului, 60% (procente atomice), se constată și scăderea bruscă a activității specifice a aliajului în reacția de hidrogenare a benzenului[2]).

2. TEORIA ELECTRONICĂ A CATALIZEI PE SEMICONDUCTORI

Avînd în vedere că, potrivit celor arătate în paragraful precedent, nu se poate vorbi de o teorie a catalizei pe metale, teoria electronică a catalizei este de fapt o teorie a catalizei pe semiconductori. Reacțiile mijlocite de corpuri cu însușiri semiconductoare (oxizi, sulfuri, semiconductori elementari ca germaniul etc.) la care se referă teoria sînt reacții de oxidoreducere. Teoria electronică a catalizei poate fi întrucîtva extinsă la catalizatorii cu caracter izolant, dar nu se aplică metalelor. În cursul desfășurării proceselor catalitice pe metale, acestea pot să formeze prin reacții cu gaze, ca oxigenul sau azotul, pelicule constînd din combinații binare ce prezintă însușiri semiconductoare. Din acest punct de vedere, se poate eventual considera că teoria electronică se aplică și catalizei pe metale. Teoria electronică a catalizei s-a consolidat și se dezvoltă în continuare pe baza prelucrării unui mare volum de date experimentale privind relațiile dintre însușirile chemosorbtive ale catalizatorilor, activitatea lor cata-

[1]) A. Clark, op.cit., p. 335.

[2]) M. McD. Baker, G. I. Jenkins, op. cit.

litică și însușirile lor semiconductoare[1]). În dezvoltarea teoriei electronice a catalizei pe semiconductori, se disting două direcții reprezentate prin :

— teoria stratului limită elaborată de către Hauffe și Engell [2]), Boudart [3]), Weisz[4]), Aigrain și Dugas[5]), fiind o teorie bazată pe ionosorbție sau, în general, pe transferul de sarcină de la reactanți la catalizatori și invers,

— teoria electronică propriu-zisă inaugurată prin lucrările lui Volkenstein[6]) care, după cum vom arăta, este mai generală și cuprinde în cadrul său toate fenomenele legate de chemosorbție și cataliză.

Cele două teorii electronice ale catalizei care, la început, s-au dezvoltat independent, au ajuns în cele din urmă să se completeze reciproc.

În cele ce urmează, vom prezenta bazele teoriei electronice a chemosorbției și catalizei pe semiconductori, după Volkenstein și școala sa. Cît privește teoria stratului limită, spațiul restrîns al acestei lucrări ne obligă să ne mulțumim doar cu considerațiile referitoare la chemosorbția pe semiconductori prezentată în capitolul XXXIX.

După Volkenstein, teoria electronică a catalizei își propune un dublu scop, constînd în stabilirea mecanismului elementar al actului catalitic pe de-o parte, precum și în evidențierea legăturilor dintre proprietățile chemosorbtivo-catalitice ale suprafeței și caracteristicile electronice ale cristalului în ansamblu, pe de altă parte[7]).

Teoria are drept punct de plecare cristalul ionic, în care la 0°K nu există purtători de sarcină (electroni și găuri) liberi, ci doar ioni cu anumite valori ale sarcinii electrice [8]). La creșterea temperaturii în volumul cristalului și la suprafața sa, se generează electroni liberi și găuri libere care formează așa-numitul gaz electronic și de găuri. Purtătorii de sarcină astfel apăruți se tratează drept valențe libere ale suprafeței.

În legătură cu considerarea electronilor liberi și găurilor libere ca valențe libere ale suprafeței, apare posibilitatea tratării reacțiilor catalitice ca reacții înlănțuite. Într-adevăr, catalizatorii ce conțin valențe libere pot fi asimilați cu poliradicali capabili să inițieze și să propage lanțuri de reacții. Ramura teoriei catalizei ce se ocupă de mecanismele înlănțuite

---

[1]) C. Wagner, K. Hauffe, *J.Chem.Phys.*, **18**, 69 (1950).
R. M. Dell, F. S. Stone, P. F. Tiley, *Trans.Faraday Soc.*, **49**, 201 (1953).
L. Rheaume, G. Parravano, *J.Phys.Chem.*, **63**, 264 (1959).
G. M. Schwab și colaboratori, *Z.phys. Chem.*, **B 9**, 265 (1930); **B 21**, 65 (1933); **B 25**, 411, 418 (1934).
K. Hauffe, R. Glang, H. J. Engell, *Z.phys.Chem.*, (*Leipzig*), **201**, 233 (1952).
G. Parravano, *J. Amer. Chem.Soc.*, **75**, 1452 (1952).
N. P. Keier, S. Z. Roghinski, I. S. Sazonova, *Izvest.Akad. Nauk, S.S.S.R., Otdel fiz. Nauk*, **21**, 183 (1957).
G. M. Schwab, J. Block, *Z.phys.Chem.*, (*Frankfurt*), **1**, 42 (1954).
M. E. Dry, F. S. Stone, *Discuss. Faraday Soc.*, **28**, 192 (1959).
P. Amiquez, S. J. Teichner, ibidem. **41**, 362 (1966).
S. E. Voltz, S. Weller, *J.Amer.Chem.Soc.*, **75**, 5227 (1953).
E. Molinari, G. Parravano, ibidem, **75**, 5233 (1953).

[2]) K. Hauffe, H. J. Engell, *Z.Elektrochem.*, **56**, 366 (1952).

[3]) M. Boudart, *J.Amer.Chem.Soc.*, **74**, 1531 (1952).

[4]) P. B. Weisz, *J.Chem.Phys.*, **20**, 1483 (1952); **21**, 1531 (1953).

[5]) P. Aigrain, C. Dugas, *Z.Elektrochem.*, **56**, 363 (1952).

[6]) T. T. Volkenstein, „Fiziko-himia poverhnosti poluprovodnikov", Moskva, 1973.

[7]) T. T. Volkenstein, *Ind.Chim.belge*, **31**, 755 (1966).

[8]) T. T. Volkenstein, *Problemî kineliki i kataliza*, **8**, 79 (1955).

ale catalizei eterogene dezvoltată de către Voevodskii, Volkenstein și Semenov, deschide perspectiva înțelegerii unitare a fenomenelor catalizei eterogene și omogene [1]).

Vom adopta, în continuare, pentru electronul liber și gaura liberă, respectiv, notațiile eL și pL. Cît privește particulele chemosorbite, acestea sînt considerate în teoria electronică drept imperfecțiuni introduse la suprafața cristalului, deci ca defecte structurale ce modifică periodicitatea suprafeței. Deosebirea dintre aceste defecte și defectele „biografice" constă în aceea că primele pot să participe la schimbul dintre suprafață și atmosfera gazoasă adiacentă, pe cînd defectele biografice rămîn încorporate în rețea.

Să considerăm acum interacția unei molecule de gaz C cu suprafața unui semiconductor. Această interacție poate să conducă la două feluri de forme de chemosorbție:

1) *Chemosorbția slabă*, dacă particula C este reținută pe un centru de adsorbție în stare neutră fără participarea unui electron liber sau unei găuri libere. Vom nota o astfel de particulă chemosorbită slab prin CL.

2) *Chemosorbția puternică*, ce se realizează dacă particula în stare de chemosorbție slabă reține un electron liber sau o gaură liberă. În primul caz se obține o legătură puternică de chemosorbție de tip *acceptor* sau *tip n*, în cel de-al doilea, o legătură puternică de chemosorbție de tip *donor* sau de tip *p*. Vom nota în continuare cu CeL și CpL legăturile de tip *n* și *p*, respectiv.

Aceste reprezentări privind diferitele forme de chemosorbție ce se disting după caracterul legăturii dintre particulele chemosorbite și suprafața adsorbentului, constituie un prim rezultat important al teoriei [2]).

Potrivit unui al doilea rezultat semnificativ al teoriei electronice, capacitatea de reacție a particulelor chemosorbite este diferită pentru diferite forme de chemosorbție. Dintre diferitele forme de chemosorbție, unele corespund unor radicali sau radicali ionici, altele la grupări saturate valențial. Evident, formele radicalice de chemosorbție prezintă cea mai mare capacitate de reacție, existența lor pe suprafață asigurînd desfășurarea procesului catalitic.

Un al treilea rezultat important al teoriei electronice a catalizei și chemosorbției pe semiconductori este susceptibil de următoarea formulare: diferitele forme de chemosorbție se pot transforma unele în altele. Într-adevăr, o particulă chemosorbită poate să-și modifice caracterul legăturii cu suprafața, această modificare fiind însoțită de localizarea sau delocalizarea unui electron sau a unei găuri libere. O reprezentare intuitivă a acestor tranziții poate fi realizată cu ajutorul unei scheme a zonei interzise și a nivelelor adiționale introduse în aceasta de particulele chemosorbite (fig. XLVI—3). O particulă C chemosorbită printr-o legătură slabă este reprezentată în această schemă printr-un nivel local A, dacă are afinitate pentru electron, sau printr-un nivel local D, dacă are

---

[1]) V. V. Voevodskii, T. T. Volkenstein, N. N. Semenov, „Voprosî himiceskoi kinetiki, kataliza i reakționnoi sposobnosti", Moskva, 1955, p. 423.
V. V. Voevodskii, *Problemî kinetiki i kataliza*, **8**, 97 (1955); **10**, 369 (1960).

[2]) T. T. Volkenstein, *Problemî kinetiki i kataliza*, **10**, 21 (1960).

afinitate pentru gaură [1]). Apariția unui electron pe nivelul A indică trecerea particulei chemosorbite C din starea de legătură slabă în starea de legătură puternică tip acceptor. Corespunzător, cedarea unui electron de pe nivelul D indică întărirea legăturii slabe prin formarea unei legături

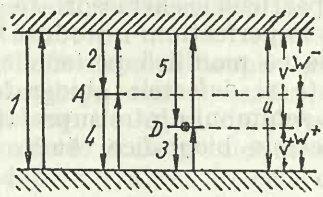


Fig. XLVI—3. — Zona interzisă a unui semiconductor; nivelele adiționale introduse de particulele chemosorbite și tranzițiile electronice posibile între acestea.

puternice de tip donor. Aceste transformări sînt redate în figura XLVI—3 și în următoarea succesiune de reacții opuse cuasichimice, precum și în figura XLVI—4.

$$
\begin{aligned}
&1.\ eL + pL \rightleftarrows L \quad u\\
&2.\ CL + eL \rightleftarrows CeL \quad w^-\\
&3.\ CL + pL \rightleftarrows CpL \quad v^+\\
&4.\ CeL + pL \rightleftarrows CL \quad w^+\\
&5.\ CpL + eL \rightleftarrows CL \quad v^-
\end{aligned}
\qquad \text{(XLVI, 2—1)}
$$

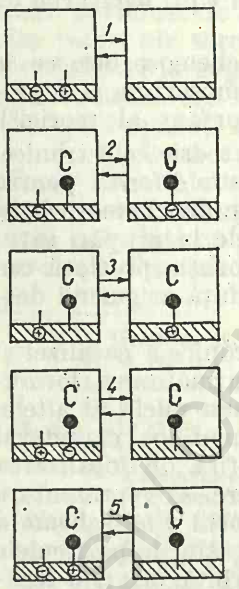


Fig. XLVI—4. — Imaginea geometrică a tranzițiilor 1—5.

În dreptul fiecărei reacții cuasichimice sînt trecute efectele termice care însoțesc diferitele tranziții electronice. Săgețile îndreptate de sus în jos (fig. XLVI—3) și de la stînga la dreapta în succesiunea de reacții cuasichimice ca și în figura XLVI—4, corespund proceselor exoterme. Corespunzător, săgețile îndreptate în sens invers redau procesele endoterme. Prima reacție cuasichimică corespunde echilibrului de anihilare-generare a perechii electron, eL, gaură, pL, în rețeaua cristalului. Factorul regulator al celor cinci tranziții electronice pentru un anumit sistem adsorbat-adsorbent este temperatura.

În teoria stratului limită a chemosorbției pe semiconductori, teorie a ionosorbției, îndepărtarea unui electron de pe un nivel acceptor sau a unei găuri de pe un nivel donor se consideră ca fenomen echivalent cu desorbția și, deci, cu dispariția nivelului local. O asemenea reprezentare a nivelelor locale introduse de corpusculele chemosorbite, ca existînd doar atît timp cît acestea sînt ocupate de electroni sau de găuri, face de neînțeles însăși noțiunea de nivel local ca nivel capabil să primească sau să cedeze electroni. După cum am arătat, în-

[1]) Se observă că nivelele donoare și acceptoare ale particulelor chemosorbite corespund cu nivelele acceptoare și donoare introduse de impurități (vol. II, 1), cu alte cuvinte, în accepțiunea lui Volkenstein, termenii de acceptori și donori se referă la starea corpusculei chemosorbite.

depărtarea electronului de pe nivelul acceptor sau a găurii de pe nivelul donor nu înseamnă decît trecerea în forma slabă de chemosorbţie, formă ignorată de teoria stratului limită.

Să calculăm acum concentraţia diferitelor forme de chemosorbţie corespunzătoare echilibrului electronic (echilibrul stadiilor XLVI, 2—1). Fie η^0, η^-, η^+, fracţiunile din numărul total de corpuscule chemosorbite care se găsesc, respectiv, în stările de chemosorbţie slabă, puternică de tip acceptor şi puternică de tip donor. Calculul acestor mărimi în funcţie de temperatură şi poziţia nivelului Fermi în ipoteza că stările ce corespund la diferite tipuri de legătură sînt nedegenerate a fost efectuat de către Volkenstein[1]). Redăm în continuare cîteva din rezultatele obţinute.

Fie N, numărul total de particule chemosorbite pe unitatea de suprafaţă din care N^0 se găsesc în stare de legătură slabă, N^- în stare de legătură puternică tip acceptor şi N^+ în stare de legătură puternică tip donor. Evident:

$$\eta^0 = \frac{N^0}{N}\ ,\ \eta^- = \frac{N^-}{N}\ ,\ \eta^+ = \frac{N^+}{N}, \qquad \text{(XVLI, 2—2)}$$

şi

$$\eta^0 + \eta^- + \eta^+ = 1. \qquad \text{(XLVI, 2—3)}$$

În figura XLVI — 5*a* se redă schema zonei interzise unde, în afară de elementele avînd semnificaţii cunoscute din figura XLVI—3, se redau

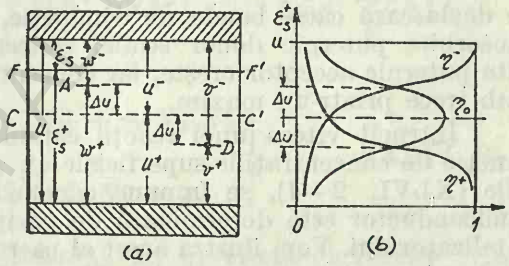


Fig. XLVI—5. — *a*) Schemă a zonei interzise cu elementele necesare calculului concentraţiilor η^0, η^-, η^+.
b) Influenţa poziţiei superficiale a nivelului Fermi asupra concentraţiei diferitelor forme de chemosorbţie.

poziţia nivelului Fermi (linia FF'), a mijlocului porţiunii interzise (CC')[2]) şi a distanţelor energetice (Δu) dintre nivelele A, D şi acesta. Avînd în vedere că, potrivit statisticii Fermi-Dirac[3]),

$$\frac{N^+}{N^0 + N^+} = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_s^+ - v^+}{kT}}}\ ;\ \frac{N^-}{N^0 + N^-} = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_s^- - w^-}{kT}}}\ ,$$

[1]) T. T. Volkenstein, *Vestnik M.G.U.*, **4**, 79 (1957); *Zhur.fiz.Khim.*, 32, 2383 (1958), Calcule similare cu luarea în considerare a degenerării au fost efectuate de către S. M. Kogan. *Zhur.fiz.Khim.*, 33, 156 (1969).

[2]) I. I. Ioffe, L. M. Pismen, „Injenernaia himia gheteroghennogo kataliza", Moskva, 1965, p. 31.

[3]) Vol. II, 1, p. 517.

legăturile ce se pot stabili între energiile cu semnificațiile redate în figura XLVI—5 *a*, precum și relațiile (XLVI, 2—2) și (XLVI, 2—3), se obține :

$$\eta^0 = \frac{1}{1+2\,e^{-\frac{\Delta u}{kT}} \operatorname{ch} \frac{\varepsilon_s^+ - u^+}{kT}},$$

$$\eta^+ = \frac{e^{-\frac{\Delta u}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_s^+ - u^+}{kT}}}{1+2\,e^{-\frac{\Delta u}{kT}} \operatorname{ch} \frac{\varepsilon_s^+ - u^+}{kT}} \qquad \text{(XLVI, 2—4)}$$

$$\eta^- = \frac{e^{-\frac{\Delta u}{kT}} e^{\frac{\varepsilon_s^+ - u^+}{kT}}}{1+2\,e^{-\frac{\Delta u}{kT}} \operatorname{ch} \frac{\varepsilon_s^+ - u^+}{kT}},$$

unde ε_s^+ și ε_s^- reprezintă distanțele energetice de la nivelul Fermi la limita superioară a zonei de valență superficială și limita inferioară a zonei de conducție superficială, respectiv.

Din curbele prezentate în figura XLVI—5 *b*, construite pe baza acestor rezultate, se observă că, pe măsură ce nivelul Fermi superficial se deplasează către banda de conducție, concentrația corpusculelor chemosorbite puternic donor scade, concentrația corpusculelor chemosorbite puternic acceptor crește, iar concentrația corpusculelor chemosorbite slab trece printr-un maxim.

Întrucît viteza unei reacții catalitice trebuie să fie exprimată ca funcție de concentrațiile superficiale η^0, η^- și η^+, și avînd în vedere relațiile (XLVI, 2—4), se impune concluzia că activitatea catalizatorului semiconductor este determinată de poziția nivelului Fermi la suprafața catalizatorului. Vom ilustra acest al patrulea rezultat important al teoriei electronice printr-un exemplu. Să considerăm două transformări posibile ale alcoolului etilic pe suprafețele semiconductoare, și anume dehidrogenarea și deshidratarea [1]). Mecanismele ce au fost propuse pentru aceste două reacții sînt redate de figura XLVI—6[2]). Introducînd notațiile :

$$A = CH_3CHO\,;\ E = C_2H_4\,;\ R = CH_3CH_2O\,;\ Q = CH_3CH_2,$$

neglijînd adsorbția produșilor de reacție și considerînd că acoperirea alcoolului pe suprafața semiconductorului este redusă, aplicarea ipotezei de staționaritate conduce la următoarele rezultate :

[1]) T. T. VOLKENSTEIN, „Fiziko-himia poverhnosti poluprovodnikov", Moskva, 1973, p. 277.

[2]) În afară de mecanismul electronic, pentru deshidratarea alcoolului a fost propus un mecanism acido-bazic.

1. În cazul dehidrogenării:

$$\frac{dN_R}{dt} = \alpha P - \beta_1 N_R^- N_H^+ - \gamma_1 N_R^- N_H^0 = 0,$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \gamma_1 N_R^- N_H^0 - \delta_1 N_A^- = 0$$

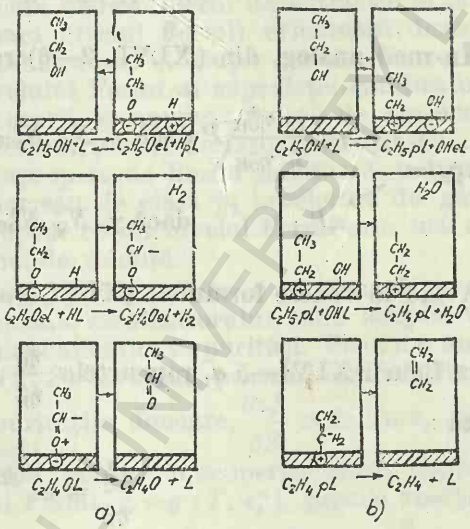


Fig. XLVI–6. — *a*) Mecanismul dehidrogenării alcoolului etilic. *b*) Mecanismul deshidratării alcoolului etilic.

sau

$$\left.\begin{aligned} \alpha P &= \beta_1 N_R^- N_H^+ + \gamma_1 N_R^- N_H^0 \\ \gamma_1 N_R^- N_H^0 &= \delta_1 N_A^- = g_A \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XLVI, 2–5)}$$

unde P reprezintă presiunea alcoolului, iar g_A viteza de reacție (viteza de apariție a acetaldehidei în fază gazoasă).

2. În cazul deshidratării:

$$\frac{dN_Q}{dt} = \alpha P - \beta_2 N_Q^+ N_{OH}^- - \gamma_2 N_Q^+ N_{OH}^0 = 0,$$

$$\frac{dN_E}{dt} = \gamma_2 N_Q^+ N_{OH}^0 - \delta_2 N_E^+ = 0$$

sau

$$\left.\begin{aligned} \alpha P &= \beta_2 N_Q^+ N_{OH}^- - \gamma_2 N_Q^+ N_{OH}^0 \\ \gamma_2 N_Q^+ N_{OH}^0 &= \delta_2 N_E^+ = g_E, \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XLVI, 2–6)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

g_E fiind viteza de apariție a etilenei în fază gazoasă.

Din (XLVI, 2—5) se obține :

$$g_A = \begin{cases} \alpha \dfrac{\gamma_1}{\beta_1} \dfrac{\eta_H^0}{\eta_H^+} P & \text{dacă } \gamma_1 N_R^- N_H^0 \ll \beta_1 N_R^- N_H^+, \qquad \text{(XLVI, 2—7)} \\ \alpha P & \text{dacă } \gamma_1 N_R^- N_H^0 \gg \beta_1 N_R^- N_H^+. \qquad \text{(XLVI, 2—8)} \end{cases}$$

În mod analog, din (XLVI, 2—6) rezultă :

$$g_E = \begin{cases} \alpha \dfrac{\gamma_2}{\beta_2} \dfrac{\eta_{OH}^0}{\eta_{OH}^-} P & \text{dacă } \gamma_2 N_Q^+ N_{OH}^0 \ll \beta_2 N_Q^+ N_{OH}^- \qquad \text{(XLVI, 2—9)} \\ \alpha P & \text{dacă } \gamma_2 N_Q^+ N_{OH}^0 \gg \beta_2 N_Q^+ N_{OH}^-. \qquad \text{(XLVI, 2—10)} \end{cases}$$

Avînd în vedere formulele (XLVI, 2—4) și relațiile ce se pot stabili pe baza figurii XLVI—5 *a*, rapoartele $\frac{\eta_H^0}{\eta_H^+}$ și $\frac{\eta_{OH}^0}{\eta_{OH}^-}$ pot fi scrise după cum urmează :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\eta_H^0}{\eta_H^+} &= e^{\frac{\varepsilon_s^+ - v_H^+}{kT}} \\ \frac{\eta_{OH}^0}{\eta_{OH}^-} &= e^{\frac{\varepsilon_s^- - w_{OH}^-}{kT}} \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(XLVI, 2—11)}$$

Ținînd seama de acest din urmă rezultat, expresiile (XLVI, 2—7) și (XLVI, 2—9) ale vitezei de reacție devin :

$$\left.\begin{aligned} g_A &= k_0' e^{-\frac{E' - \varepsilon_s^+}{kT}} P \\ g_E &= k_0'' e^{-\frac{E'' - \varepsilon^-}{kT}} P \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(XLVI, 2—12)}$$

Comparînd aceste rezultate cu ecuația lui Arrhenius, se vede clar că nivelul Fermi superficial figurează ca termen cu semne diferite ($\varepsilon_s^+ = u - \varepsilon_s^-$) în expresia energiei de activare. În cazurile redate prin relațiile (XLVI,2—8) și (XLVI,2—10), viteza de reacție este independentă de poziția nivelului Fermi. Din relațiile (XLVI, 2 — 12) se observă că deplasarea nivelului Fermi către banda de conducție mărește viteza de dehidrogenare și micșorează viteza de deshidratare. Putem deci influența selectivitatea

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unui catalizator ştiind că factorii care ridică nivelul Fermi (impurităţile donoare) măresc viteza de dehidrogenare, iar factorii care coboară nivelul Fermi (impurităţile acceptoare) măresc viteza de deshidratare. Experienţa confirmă prevederile teoriei. Într-adevăr, pe oxidul de zinc (semiconductor extrinsec de tip n), descompunerea alcoolului etilic este orientată cu precădere spre dehidrogenare, deshidratarea fiind practic neglijabilă. Cu cît excesul de zinc este mai mare (adică cu cît nivelul Fermi este mai deplasat spre banda de conducţie), cu atît este mai avantajată dehidrogenarea[1]). Impurităţile care măresc lucrul de extracţie al electronului din oxidul de zinc (coboară nivelul Fermi) orientează descompunerea alcoolului etilic către deshidratare [2]). După relaţia dintre viteza reacţiei catalitice şi poziţia nivelului Fermi al suprafeţei catalizatorului, reacţiile se împart în două categorii, şi anume : reacţii de tip acceptor sau de clasă n, accelerate de electroni, care se desfăşoară cu atît mai repede cu cît nivelul Fermi este mai apropiat de limita inferioară a benzii de conducţie, şi relaţii de tip donor sau de clasă p, accelerate de găuri, şi care se desfăşoară cu atît mai repede cu cît nivelul Fermi este mai deplasat spre limita superioară a zonei de valenţă.

În legătură cu cele arătate, prezintă interes o sumară analiză a influenţei impurităţilor din reţeaua catalizatorului solid asupra vitezei de reacţie. Fie Z, concentraţia unei anumite impurităţi. Pentru o anumită acoperire a suprafeţei, $\varepsilon_s^+ = \varepsilon_s^+(T, Z)$. Evident, pentru impurităţile acceptoare, $\frac{\partial \varepsilon_s^+}{\partial Z} < 0$, iar pentru impurităţile donoare, $\frac{\partial \varepsilon_s^+}{\partial Z} > 0$. Cum, potrivit celor arătate, viteza de reacţie pentru o acoperire dată depinde de temperatura şi poziţia nivelului Fermi, $g = g\,(T, \varepsilon_s^+)$, pentru reacţiile de tip acceptor, $\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_s^+} > 0$, iar pentru reacţiile de tip donor, $\frac{\partial g}{\partial \varepsilon_s^+} < 0$. Pe baza celor stabilite, se poate afirma că o anumită impuritate are rol de promotor, dacă $\frac{\partial g}{\partial Z} = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_s^+}\frac{\partial \varepsilon_s^+}{\partial Z} > 0$, sau de otravă, dacă $\frac{\partial g}{\partial Z} = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_s^+}\frac{\partial \varepsilon_s^+}{\partial Z} < 0$. Se mai observă că reacţiile de tip acceptor sînt accelerate de impurităţile donoare şi frînate de impurităţile acceptoare, iar reacţiile de tip donor sînt accelerate de impurităţile acceptoare şi frînate de impurităţile donoare.

Dintre numeroasele rezultate şi consecinţe ale teoriei electronice a catalizei pe semiconductori, mai menţionăm : cinetica adsorbţiei[3]), influenţa cîmpurilor electrice şi magnetice asupra proprietăţilor chemosorbtive ale catalizatorilor[4]), influenţa iradierii asupra însuşirilor chemosorbtive şi

---

[1]) I. A. Miasnikov, S. I. Psejeţki, *Problemî kinetiki i kataliza*, **8**, 175 (1955). O. V. Krîlov, S.Z. Roghinski, E. A. Fokina, *Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Otdel.khim. Nauk*, 422 (1957).

[2]) G. M. Jabrova, *Problemî kinetiki i kataliza*, **8**, 209 (1955). V. N. Vladimirova, E. H. Enikeev, G. M. Jabrova, L. I. Margolis, *Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.*, **131**, 342 (1960).

[3]) T. T. Volkenstein, O. Peşev, *J.Catalysis*, *4*, 301 (1965).

[4]) T. T. Volkenstein, *Ind.chim.belge*, **31**, 755 (1966). M. Constantinescu, M. Vass, E. Segal, *Zhur.fiz.Khim.*, **52**, 3071 (1978).

catalitice ale semiconductorilor [1]), efectul dispersiei asupra activității chemosorbtive[2]), legătura dintre lucrul de extracție, conductibilitatea electrică și activitatea catalitică[3]).

Pe baza numeroaselor considerații asupra teoriei electronice a catalizei pe semiconductori, se poate conchide că aceasta este o teorie generală, care, pe baza unor premise firești referitoare la interacția electronică dintre suprafața semiconductorului și reactanți, îmbrățișează și, în mare măsură, reușește să cuprindă complexele fenomene de chemosorbție și cataliză. Teoria a stimulat un mare volum de cercetări experimentale, a interpretat fapte cunoscute (ca legătura dintre activitatea chemosorbtivă catalitică și conductibilitatea electrică sau lucrul de extracție) și a prezis fenomene noi (efectele cîmpurilor electrice și magnetice asupra însușirilor chemosorbtive).

Cercetări intensive ale însușirilor chemosorbtive și catalitice în legătură cu proprietățile electronice ale semiconductorilor au condus însă și la unele rezultate în dezacord cu prevederile teoriei. Astfel, dopajul bioxidului de titan cu trioxidul de wolfram are drept consecință scăderea energiei de activare a conductibilității electrice (în acord cu reprezentările electronice curente), creșterea lucrului de extracție (în dezacord cu aceleași reprezentări) și creșterea vitezei de chemosorbție a oxigenului (în dezacord cu prevederile teoriei electronice pentru un gaz tipic acceptor pe un material caracterizat prin valori mari ale lucrului de extracție [4,5,6]). Fenomene asemănătoare se înregistrează și în cazul adsorbției oxigenului pe oxid de nichel dopat cu oxid de litiu [7,8]).

În afară de metoda dopajului, poziția nivelului Fermi superficial al unui semiconductor poate fi modificată și prin aplicarea unui cîmp electric normal pe suprafață. Studiul însușirilor chemosorbtive ale germaniului în raport cu oxigenul, acceptor de electroni, și metanolul, donor de electroni, a arătat că aplicarea unui cîmp capabil să ridice nivelul Fermi intensifică adsorbția oxigenului. Corespunzător, dacă în urma aplicării cîmpului, nivelul Fermi scade, se intensifică adsorbția metanolului. Aceste rezultate sînt în perfect acord cu prevederile teoriei electronice. De menționat că datele referitoare la chemosorbția acestor gaze pe germaniu fără aplicarea cîmpului nu pot fi interpretate în lumina teoriei electronice. Datele privind adsorbția oxigenului pe unii oxizi semiconductori în cîmp electric confirmă de asemenea prevederile teoriei electronice.

---

[1]) V. G. Baru, T. T. Volkenstein, „Vlianie oblucenia na poverhnostnîie svoistva poluprovodnikov", Moskva, 1978.
E. Segal, M. Teodorescu, *International Chemical Engineering*, **8**, 665 (1968).
M. Constantinescu, E. Segal, ibidem, **12**, 581 (1972).

[2]) S. M. Kogan, *Problemî kinetiki i kataliza*, **10**, 52 (1960).
O. Peșev, *Zhur.fiz.Khim.*, **44**, 370 (1970).

[3]) T. T. Volkenstein, „Fiziko-Himia poverhnosti", Moskva, 1973. p. 295.

[4]) N. P. Keier, Fourth International Congress on Catalysis, Moscow, 1968, Preprint 8.

[5]) I. S. Sazonova, N. P. Keier, *Kinetika i Kataliz*, **6**, 448 (1965).

[6]) N. P. Keier, I. L. Mihailova, I. S. Sazonova, ibidem, **5**, 1086 (1964).

[7]) N. R. Keier, L. N. Kuțeva, *Izvest.Nauk S.S.S.R., Otdel khim.Nauk*, 797 (1959).

[8]) A. Bielanski, J. Deren, Fourth International Congress on Catalysis. Symposium Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semiconductors, Moscow, 1968, p. 25.

După Boreskov [1]), cauza nepotrivirii dintre unele date experimentale referitoare la dopaj și exigențele teoriei electronice, s-ar datora faptului că aceasta nu oglindește interacțiile ce depind de structura electronică locală a suprafeței, ci doar interacțiile colective cu electronii sau găurile prin intermediul nivelului Fermi. Boreskov propune următoarea relație de calcul al căldurii ce însoțește formarea unei legături puternice de chemosorbție tip acceptor :

$$q = A_e - \varphi - w_{A-K}, \qquad \text{(XLVI, 2—13)}$$

unde A_e reprezintă afinitatea pentru electron a moleculei ce se adsoarbe, φ lucrul de extracție al electronului, iar w_{A-K} energia de interacție a ionului format cu catalizatorul. Termenul al doilea din suma (XLVI, 2—13) se referă la poziția superficială a nivelului Fermi, adică oglindește proprietățile colective ale suprafeței, iar termenul al treilea din aceeași sumă oglindește structura electronică locală a suprafeței. Dopajul poate modifica acești doi termeni în același mod, sau cu influențe diferite, asupra nivelului Fermi și interacțiilor locale. În primul caz, se obțin rezultate concordante calitativ cu prevederile teoriei electronice, în al doilea caz, rezultatele contravin teoriei electronice. Aplicarea unui cîmp electric normal pe suprafață modifică numai poziția nivelului Fermi, astfel încît, în asemenea condiții, teoria electronică se verifică.

Pe baza celor arătate, conchidem că influența nivelului Fermi asupra proceselor de chemosorbție și cataliză trebuie apreciată cu prudență, numai în cazul cînd se compară materiale semiconductoare de aceeași natură. De asemenea, trebuie ținut seama de faptul că există reacții sau etape ale unor procese complexe cu viteze ce nu depind de poziția nivelului Fermi. Dintre acestea, citățm procesele ce au loc fără instituirea echilibrului electronic, cum ar fi cele induse de iradiere [2]).

Dintre elementele criticabile ale teoriei electronice a catalizei pe semiconductori, mai menționăm :

— faptul că teoria operează în special cu suprafețe ideale, deși procesul catalitic are loc pe suprafețe reale ;

— neglijarea mobilității electronilor și găurilor, mobilității ionilor, precum și a interacției dintre defecte, acestea putînd juca un rol important la temperaturi ridicate [3]).

3. INTERACȚII ELECTRONICE LOCALE

Principalele interacții locale (fără participarea gazului electronic sau de găuri) ce interesează cataliza eterogenă sînt : interacțiile dintre moleculele adsorbite și defectele punctuale, interacții ce conduc la forme slabe de chemosorbție în accepțiunea Volkenstein sau la formarea complecșilor π și efectele de cîmp cristalin sau de liganzi.

---

[1]) G. K. Boreskov, *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.*, **127**, 591 (1969).

[2]) T. T. Volkenstein, *Problemi kinetiki i kataliza*, **11**, 66(1966). Fourth International Congress on Catalysis, Moscow, 1968. Symposium Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semiconductors, p. 9.

[3]) A. Clark, op. cit., p. 353.

Să examinăm pe scurt unele din rezultatele la care conduce aplicarea teoriei cîmpului cristalin pentru descrierea însușirilor catalitice ale unor solide[1]).

Date experimentale privind însușirile chemosorbtive ale oxizilor metalici din perioada a 4-a a sistemului periodic în raport cu hidrogenul și oxidul de carbon[2]), au arătat că aceste gaze se adsorb cel mai puțin pe oxizi avînd cationi cu configurațiile electronice d^0, d^5 și d^{10}.

Studiul cinetic al schimbului izotopic hidrogen—deuteriu, inspirat de aceste rezultate[3]), a arătat că oxizii cu configurațiile sus-menționate au activitatea catalitică cea mai redusă. Datele obținute sugerează faptul că, în cazul schimbului izotopic hidrogen — deuteriu pe oxizii cercetați, etapa determinantă de viteză este chemosorbția hidrogenului. Rezultate asemănătoare au fost obținute pentru hidrogenoliza sulfurii de carbon pe sulfuri ale metalelor din perioada a 4-a[4]), dehidrogenarea și disproporționarea ciclohexenei pe oxizii metalelor din aceeași perioadă[5]).

Cercetarea rețelelor cristaline ale catalizatorilor sus-menționați a arătat că, în majoritatea cazurilor, cationul se găsește în centrul unui octaedru în vîrful căruia sînt dispuși anionii, mai rar într-un tetraedru (ZnO, ZnS). În general, cristalele expun atmosferei gazoase adiacente fețele de clivaj sau planele avînd împachetarea cea mai densă. Astfel, rețelele de tipul clorurii de sodiu expun cu precădere fețele (100), (110) și (111).

După cum s-a arătat în volumul I,1 al acestei lucrări, sub acțiunea cîmpului cristalin al anionilor, în cazul simetriei octaedrice, nivelul d al cationului se scindează în cinci subnivele corespunzătoare orbitalelor d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{yz} și d_{zx}, două dintre subnivelele cu energie apropiată și superioară nivelului inițial d formînd un dublet e_g, iar celelalte trei cu energii apropiate și inferioare nivelului d inițial constituind tripletul t_{2g}. În cazul cîmpurilor de liganzi puternice (aproximația cîmpului puternic), din cauza repulsiei electrostatice, electronii tind să ocupe nivelele corespunzătoare valorilor joase ale energiei, pe cînd în cazul cîmpurilor de liganzi slabe (aproximația cîmpului slab), electronii se dispun pe toate nivelele. Ocuparea nivelelor t_{2g} se soldează cu un cîștig de energie în comparație cu cationul liber, cu alte cuvinte, are loc o stabilizare în cîmp cristalin. După Dowden și Wells[6]), chemosorbția pe un cation provenit dintr-un metal tranzițional are drept consecință mărirea numărului de liganzi și, corespunzător, a numărului de coordinație. În cazul chemosorbției pe un cation aparținînd, de exemplu, feței (100) dintr-o rețea tip clorură de sodiu, are loc modificarea numărului de liganzi de la 5 la 6 și, corespunzător, modificarea tipului de coordinație de la piramida pătratică la octa-

---

[1]) O. V. Krîlov, „Kataliz nemetalami", Leningrad., 1967, p. 53.

[2]) H. S. Taylor, A. T. Williamson, *J.Amer. Chem.Soc.*, 53, 2168 (1931).
A. T. Williamson, ibidem, 54, 3159 (1932).

[3]) D. A. Dowden, N. MacKenzie, B. M. W. Trapnell, *Proc.Roy.Soc.*, A 237, 245 (1954).

[4]) D. A. Dowden, D. Wells, Actes du 2-ème Congrès International de Catalyse, Paris, 1961, vol. II, p. 1499.

[5]) G. M. Dixon, D. Nichols, H. Steiner, Proceedings of the III-rd International Congress on Catalysis, Amsterdam, 1965, p. 815.

[6]) D. A. Dowden, D. Wells, op. cit.

edru. Pe feţele (110) ale aceluiaşi tip de reţea au loc tranziţiile succesive tetraedru — piramidă pătratică — octaedru, iar pe feţele (111), tranziţiile triunghi — tetraedru — piramidă pătratică — octaedru. În tabloul XLVI — 1 se prezintă valorile modificării energiei de stabilizare în cîmp cristalin la modificarea coordinării în aproximaţia cîmpului slab, după Dowden şi Wells. Semnul minus corespunde cu mărirea energiei de stabilizare. Din tablou rezultă că, în majoritatea cazurilor, mărirea numărului de coordinaţie este însoţită de efecte exoterme.

TABLOUL XLVI—1

Modificarea energiei de stabilizare în cîmp cristalin
(kcal/mol) *datorită modificării coordinării (aproximaţia cîmpului slab)*

Ionul (structura învelişului d)	Modificarea coordinării					
	Trigonală → tetraedrică	Tetraedrică →piramidal pătrată	Piramidal pătrată→ octaedrică	Tetraedrică→ octaedrică	Trigonală → piramidal pătrată	Trigonală→ octaedrică
d^0(Ca^{2+}, Sc^{3+})	0	0	0	0	0	0
d^1(Ti^{3+})	+6	— 9,5	+ 2,9	— 6,7	— 3,6	—0,7
d^2(V^{3+})	+11	—18	+ 5,5	—13	— 6,8	—1,3
d^3(V^{2+})	+27	—23	— 7,0	—30	+ 3,2	—3,8
d^3(Cr^{3+})	+34	—30	— 9,2	—39	+ 4,2	—5
d^4(Cr^{2+})	+14	—29	+12	—16	—14	—2,1
d^4(Mn^{3+})	+20	—39	+17	—22	—20	—2,9
d^5(Mn^{2+}, Fe^{3+})	0	0	0	0	0	0
d^6(Fe^{2+})	+ 3,6	— 5,7	+ 1,7	— 4	— 2,1	—0,42
d^6(Co^{3+})	+ 6,4	—10	+ 3,0 (—21)*	— 7	— 3,8	—0,74
d^7(Co^{2+})	+ 6,7	—11	+ 3,2	— 7,4	— 4,0	—0,78
d^8(Ni^{2+})	+17	—15	— 4,6	—19	+ 2,1	—2,5
d^9(Cu^{2+})	+14	—27	+12	—16	—14	—2
d^{10}(Cu^{+}, Zn^{2+})	0	0	0	0	0	0

* Aproximaţia cîmpului puternic.

Examinarea acestui tablou permite explicarea regularităţilor observate privind activitatea chemosorbtivă şi catalitică a oxizilor şi sulfurilor metalelor din perioada a 4-a. Într-adevăr, dacă se admite că procesul determinant de viteză este adsorbţia, fenomen însoţit de creşterea numărului de coordinaţie, efectul exoterm minim se înregistrează la configuraţiile d^0, d^5 şi d^{10}, cărora le corespunde activitatea catalitică minimă.

Adsorbţia hidrogenului poate avea loc, după Dowden şi Wells, fără transfer de electroni, cu polarizarea puternică a moleculei.

$$\begin{array}{ccc} H^- & \cdots\cdots & H^+ \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ Me^{n+} & \cdots\cdots & O^{2-} \end{array}$$

Fenomenul are loc mai ales pe reţelele ce conţin cationi cu configuraţiile d^3, d^6, d^8 (V^{2+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}). În cazul desorbţiei, stabilizarea în cîmp

are loc pentru fețele (100) care conțin V^{3+}, Cr^{2+} și Ni^{+}. Pentru schimbul izotopic hidrogen-deuteriu, vor fi prin urmare active rețelele ce conțin perechile de ioni V^{2+}/V^{3+}, Cr^{2+}/Cr^{3+}, Co^{2+}/Co^{3+} și Ni^{+}/Ni^{2+}. Teoria cîmpului cristalin și varianta sa mai riguroasă, teoria cîmpului liganzilor, permit explicarea modificării activității catalitice a unor oxizi semiconductori și în cazul unor reacții mai complexe, care au loc cu transfer de sarcini, sau care angajează liganzi cu electroni π (descompunerea N_2O sau reacțiile hidrocarburilor olefinice).

Faptul că oxidarea olefinelor are loc atît pe oxidul de cobalt de tip *p* (în care există ioni Co^{2+} și ioni Co^{3+}), cît și pe cuplul Co^{2+}/Co^{3+} în soluții cu liganzi oxigenați, deschide perspectiva aplicării teoriei lui Dowden și Wells atît în cataliza eterogenă, cît și în cataliza omogenă.

Analiza unor interacții locale cu centrii superficiali acizi de tip Lewis și Brönsted deschide perspectiva înțelegerii comportării catalizatorilor de alumină și alumo-silice în reacțiile de izomerizare, cracare și polimerizare[1]), reacții ce fac parte din a doua categorie a clasificării lui Roghinski. Cunoașterea interacțiilor locale ce duc la formarea unor complecși π cu centri activi superficiali sau la intermediari ciclici, prezintă de asemenea importanță pentru înțelegerea unor procese catalitice ca hidrogenarea[2]) sau disproporționarea[3]). Toate aceste interacții, precum și altele similare, sînt susceptibile de analize detaliate specifice, pe baza aplicării metodelor chimiei cuantice, mult prea speciale față de cadrul teoriei generale a catalizei. De aceea, chiar unele lucrări consacrate în exclusivitate teoriei catalizei, nu le tratează[4]) sau le tratează sumar[5]). În ceea ce ne privește, apreciem că aceste probleme depășesc cadrul unei introduceri în chimia fizică și recomandăm celor interesați lucrări consacrate prezentării amănunțite a acestor probleme[6]).

---

[1]) A. Leonard, S. Suzuki, J. J. Fripiat, C. De Kimpe, *J.Phys.Chem.*, 68, 2608 (1964). J. J. Fripiat, A. Leonard, J. B. Uytterhoeven, ibidem, 69, 3274 (1965).

[2]) S. J. Thomson, G. Webb, „Heterogeneous Catalysis," New York, 1968, p. 114.

[3]) A. Clark, op.cit., p. 390.

[4]) A. V. Sokolski, V. A. Druz, op.cit.
O. M. Poltorak, op.cit.

[5]) A. Clark, op.cit., p. 311.

[6]) J. E. Germain, „Catalytic Conversion of Hydrocarbures", London and New York, 1964.
A. Popescu, Em. Angelescu, „Procese catalitice în chimia hidrocarburilor", București, 1976.
P. Cossee, P. Ros, J. H. Schachtschneider, Fourth International Congress on Catalysis, Moscow, 1968, preprint 14.

Capitolul XLVII

TEORIA STĂRILOR DE TRANZACȚIE ÎN CATALIZA ETEROGENĂ

1. GENERALITĂȚI

Viteza unei reacții catalitice se definește ca variația gradului de avansare al reacției în unitatea de timp pe unitatea de suprafață [1]:

$$r = \frac{1}{A}\frac{d\lambda}{dt}. \qquad \text{(XLVII, 1—1)}$$

Această expresie a vitezei de reacție poate fi considerată ca provenind din (I, 1—13) prin înlocuirea volumului spațiului de reacție cu suprafața catalizatorului A. Dacă nu se cunoaște suprafața A, în locul acesteia se poate utiliza volumul sau masa catalizatorului. Definiția (XLVII, 1—1) a vitezei de reacție, precum și variantele sale, sînt valabile pentru reacții unitare (single reactions) a căror desfășurare poate fi descrisă cu ajutorul unei singure variabile (în particular, avansarea de reacție).

Definiția timpului de contact (v. capitolul III) se menține și în cazul reacțiilor catalitice, cu mențiunea că volumul reactorului se consideră egal cu volumul spațiului de reacție umplut cu catalizator. În afară de timpul de contact, se mai utilizează mărimea reciprocă a acestuia, denumită *viteză spațială*, și care se exprimă de regulă cu ore^{-1}.

Complexitatea problemelor ce se cer rezolvate în studiile privind cinetica reacțiilor catalitice rezultă, printre altele, din faptul că desfășurarea celei mai simple reacții catalitice eterogene implică în principiu cinci etape, și anume: difuzia reactanților către suprafață, chemosorbția reactanților, reacția superficială, desorbția produșilor de reacție și difuzia produșilor de reacție de la suprafața catalizatorului, fiecare din acestea putînd, în condiții determinate, să fie etapă limitativă (determinantă de viteză). Pentru început, vom renunța la considerarea limitărilor difuzionale și vom prezenta procese limitate de reacția superficială și de etapele de adsorbție și desorbție, sau procese fără etapă limitativă.

2. CALCULUL CONSTANTEI CINETICE A UNEI REACȚII CATALITICE ETEROGENE CU AJUTORUL TEORIEI STĂRILOR DE TRANZIȚIE

Pentru deducerea legii generale de viteză a unei reacții de forma generală:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots + \gamma_1 B_1 + \gamma_2 B_2 + \ldots + \gamma_j B_j + \ldots \rightleftharpoons \overset{*}{M} -$$

$$\rightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots + \nu'_i A'_i + \ldots + \gamma'_1 B'_1 + \gamma'_2 B'_2 + \ldots + \gamma'_j B'_j + \ldots,$$

[1] M. Boudart, „Kinetics of Chemical Processes", Englewood Cliffs, New Jersey, 1968, p. 12.

în care corpurile A_i reacționează în stare adsorbită (adsorbția fiind presupusă de tip Langmuir și nedisociativă), iar corpurile B_j în fază de gaz, vom pune la baza raționamentului următoarele ipoteze[1]):

1) numărul complecșilor activați N_t este mult mai mic decît numărul total al centrilor superficiali L;

2) pe cînd moleculele adsorbite ocupă numai cîte un centru superficial, complecșii activați pot ocupa mai mulți centri.

Fie g numărul pozițiilor distincte posibile ale complexului activat cînd unul din centri este fixat. Acest număr depinde de planul cristalografic pe care se formează complexul activat și poate lua valorile 2, 4 și 6. În cazul complecșilor activi simetrici, nu toate cele g moduri de dispunere ale acestora sînt distincte. De aceea, pentru acest tip de complecși, în locul numărului g se introduce mărimea $\eta = \frac{g}{\sigma}$, σ fiind ordinul axei de simetrie a complexului.

Numărul modurilor distincte de repartiție a complecșilor activați pe suprafață, $C_L^{N_t}$, se calculează cu ajutorul expresiei:

$$C_L^{N_t} = \frac{L^{N_t} g^{N_t}}{N_t!}. \qquad \text{(XLVII, 2—1)}$$

Corespunzător, dacă s este numărul de centri superficiali ocupați de complexul activat, numărul modurilor distincte de repartiție a celor N_1 molecule adsorbite A_1, N_2 molecule adsorbite A_2 etc., în cei $L - N_t$ centri disponibili, este dat de expresia:

$$C^{N_1, N_2, \ldots, N_i} = \frac{(L - sN_t)!}{N_1!\, N_2! \ldots (L - sN_t - \Sigma N_i)!}. \qquad \text{(XLVII, 2—2)}$$

Ținînd seama de aceste rezultate, precum și de legătura dintre energia liberă Helmholtz și suma statistică, energia liberă a filmului superficial, A_a, ia forma:

$$A_a = -kT \ln \left[F_t^{N_t} F_{A_1}^{N_1} F_{A_2}^{N_2} \ldots F_{A_i}^{N_i} \frac{L^{N_t} g^{N_t} (L - s N_t)!}{N_t! N_1! N_2! \ldots N_i! \,..(L - sN_t - \Sigma N_i)!} \right] + N_t \varepsilon_{0t}, \qquad \text{(XLVII, 2—3)}$$

unde ε_{0t} reprezintă diferența dintre energia complexului activat și a corpusculelor adsorbite la 0°K, iar F_t și F_A reprezintă funcții de partiție

---

[1]) M. Temkin, *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, **8**, 141 (1938).

I. S. Snagovskii, G. M. Ostrovskii, „Modelirovanie kinetiki gheteroghennih kataliticeskih proțessov", Moskva, 1976, p. 60.

parțiale, referitoare la complexul activat și corpusculele adsorbite de tip i. Prin derivarea expresiei (XLVII, 2—3) în raport cu N_t, se obține potențialul chimic al complexului activat μ_t. Rezultă astfel:

$$\mu_t = -kT \ln F_t \, g \frac{L}{N_t} \theta_0^s + \varepsilon_{0t}, \qquad \text{(XLVII, 2—4)}$$

în care θ_0 reprezintă fracțiunea liberă a suprafeței:

$$\theta_0 = \frac{L - sN_t - \Sigma N_i}{L}. \qquad \text{(XLVII, 2—5)}$$

Condiția de echilibru dintre complexul activat și reactanți:

$$\mu_t = \sum_i \nu_i \mu_{A_i} + \sum_j \gamma_j \mu_{B_j}, \qquad \text{(XLVII, 2—6)}$$

unde μ_t este dat de relația (XLVII, 2—4), iar μ_{A_i} și μ_{B_j} sînt date de expresii avînd formele (11) și (17) din Apendice XIII, în care din funcțiile de partiție se detașează exponențialele ce conțin energiile de nul, conduce la următoarea expresie pentru numărul complecșilor activați N_t:

$$N_t = L \frac{g F_t}{F_{A_1}^{\nu_1} F_{A_2}^{\nu_2} \dots F_{A_i}^{\nu_i} \dots F_{B_1}^{\gamma_1} F_{B_2}^{\gamma_2} \dots F_{B_j}^{\gamma_j} \dots} \times \qquad \text{(XLVII, 2—7)}$$

$$\times e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \theta_{A_1}^{\nu_1} \theta_{A_2}^{\nu_2} \dots \theta_{A_i}^{\nu_i} \dots \theta_0^{s-\Sigma\nu_i} P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots P_{B_j}^{\gamma_j} \dots,$$

în care ε_0 reprezintă diferența dintre energia complexului activat și energia tuturor reactanților din fază adsorbită și din fază de gaz la 0°K. Raportînd această expresie la suprafața catalizatorului și la viața mijlocie a complexului activat, operînd în modul cunoscut detașarea termenului $\frac{kT}{h}$ din funcția de partiție a complexului activat și introducînd coeficientul de transmisie, se obține cunoscuta formulă a lui Temkin:

$$r = \chi \frac{kT}{h} L \frac{g F_t}{\prod_i F_{A_i}^{\nu_i} \prod_j F_{B_j}^{\gamma_j}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \prod_i \theta_{A_i}^{\nu_i} \theta_\gamma^{s-\Sigma\nu_i} \prod_j P_{B_j}^{\gamma_j}. \qquad \text{(XLVII, 2—8)}$$

Reunind în constanta cinetică, k_r, factorii ce nu depind de concentrațiile superficiale ale reactanților adsorbiți și presiunile parțiale ale reactanților în fază de gaz, formula (XLVII, 2—8) se transcrie în forma:

$$r = k_r \prod_i \theta_{A_i}^{\nu_i} \theta_0^{s-\Sigma\nu_i} \prod_j P_{B_j}^{\gamma_j}. \qquad \text{(XLVII, 2—9)}$$

Legea de viteză (XLVII, 2—9) se referă la etapa limitativă a reacțiilor ce se desfășoară potrivit mecanismului Eley-Rideal. Aceasta se caracteri-

zează prin participarea ambelor tipuri de reactanți (adsorbiți și în fază de gaz) la etapa determinantă de viteză. Pentru $\gamma_1 = \gamma_2 = \ldots = \gamma_j = \ldots = 0$, legea de viteză (XLVII, 2—9) ia forma particulară:

$$r = k_r \prod_i \theta_{A_i}^{\nu_i} \theta_0^{s - \Sigma\nu_i}, \qquad \text{(XLVII, 2—10)}$$

cunoscută ca legea acțiunii suprafețelor. Mecanismul de desfășurare a reacțiilor cu viteza descrisă de legea (XLVII, 2—10) este cunoscut ca mecanism Langmuir-Hinshelwood. Exprimîndu-ne ceva mai riguros, mecanismul Langmuir-Hinshelwood este caracteristic pentru procesele a căror etapă limitativă este reacția superficială dintre reactanții adsorbiți.

Pentru evaluarea diferenței $s - \Sigma\nu_i$, se consideră că, în cazul cînd produșii de reacție adsorbiți ocupă un număr mai mare de centri superficiali decît complexul activat, $s = \Sigma\nu_i'$. Corespunzător, dacă produșii de reacție adsorbiți ocupă un număr mai mic sau egal de centri superficiali în raport cu reactanții, $s = \Sigma\nu_i$. În asemenea condiții, $s - \Sigma\nu_i = \Sigma\nu_i' - \Sigma\nu_i = \Delta\nu$, pentru reacțiile ce au loc cu creșterea numărului de molecule superficiale (creșterea numărului de centri acoperiți) și $s - \Sigma\nu_i = 0$, pentru reacțiile ce au loc fără modificarea sau cu scăderea numărului de centri superficiali[1]). În această ultimă situație, ecuația de viteză (XLVII, 2—10) ia forma particulară:

$$r = k_r \prod_i \theta_{A_i}^{\nu_i}, \qquad \text{(XLVII, 2—11)}$$

considerată de unii autori ca expresia legii acțiunii suprafețelor caracteristică mecanismului Langmuir-Hinscelwood.

Intervenția factorului $\theta_0^{\Delta\nu}$ pentru $\Delta\nu > 0$ în legea acțiunii suprafețelor, semnalată chiar de către Langmuir[2]), poate fi justificată și termodinamic, lipsa acestuia din ecuația de viteză conducînd la concluzia că un catalizator poate deplasa echilibrul chimic[1]). Mai recent, legea acțiunii suprafețelor în forma $r = k_r \prod_i \theta_{A_i}^{\nu_i} \theta_0^{\Delta\nu}$ a fost dedusă ca o consecință a principiului reversibilității microscopice aplicat la procese chimice sub forma principiului echilibrului detaliat[3]).

Dintre reacțiile ce se desfășoară potrivit mecanismului Eley-Rideal, menționăm oxidarea etilenei pe catalizator de argint, etapa limitativă fiind reprezentată de interacția dintre oxigenul chemosorbit și olefina neadsorbită[4]). Același mecanism se manifestă și în schimbul izotopic hidrogen-deuteriu prin etape de forma[4]):

$$D(ads) + H_2(g) \rightarrow HD(g) + H(ads),$$

Cît privește mecanismul Langmuir-Hinshelwood, acesta este mai des întîlnit. Astfel se cunoaște că reacțiile de oxidare a hidrogenului și oxidului de carbon pe platină, precum și reacția de hidrogenare a etilenei pe cupru la temperaturi joase au loc potrivit acestui mecanism[5]).

---

[1]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 134—137.
[2]) I. Langmuir, *J.Amer.Chem.Soc.*, 38, 2217 (1961).
[3]) M. Vlad, E. Segal, *Rev.Roumaine Chim.*, 23, 999 (1978).
[4]) K. F. Rideal, „Concepts on Catalysis", London, New York, 1968, p. 103, 117.
[5]) S. J. Thomson, G. Webb, „Heterogeneous Catalysis", New York, 1969, p. 87—89.

Capitolul XLVIII

CINETICA REACȚIILOR CATALITICE PE SUPRAFEȚE OMOGENE

1. GENERALITĂȚI. ECUAȚII CINETICE

Pentru analiza cinetică a reacțiilor catalitice ca și, în general, a altor reacții complexe, în afară de forma (XII, 1—3) a aproximației de staționaritate, se dovedește utilă și o altă formă echivalentă. Aceasta poate fi stabilită pornind de la secvența de trei reacții succesive de ordinul întîi, analizată în paragraful (XII. 1). Ținînd seama că $x + y + z = x_0 + y_0 + z_0 =$ $=$ const., unde indicele zero desemnează momentul inițial, rezultă:

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = 0.$$

Cum concentrația intermediarului Y este staționară, intermediarul Y fiind considerat foarte activ, $\frac{dy}{dt} = 0$ și expresia precedentă ia forma:

$$\left|\frac{dx}{dt}\right| = \left|\frac{dz}{dt}\right|.$$

Acest rezultat exprimă cantitativ cea de-a doua formă a aproximației de staționaritate, potrivit căreia, într-o secvență mijlocită de intermediari activi, vitezele de desfășurare ale diferitelor sale etape sînt egale[1]).

De asemenea, pentru a ușura, în cadrul unei analize cinetice a reacțiilor catalitice, găsirea etapei determinante de viteză, să arătăm că stadiile limitative ale unei secvențe nu se pot găsi la echilibru. În acest scop, să considerăm secvența închisă:

$$A + B_2 \rightleftarrows AB + B \qquad 1)$$

$$B + A_2 \rightleftarrows AB + A \qquad 2)$$

Fie r_1 și r_2 vitezele globale ale celor două stadii. Evident:

$$r_1 = \vec{r}_1 - \overleftarrow{r}_1,$$

$$r_2 = \vec{r}_2 - \overleftarrow{r}_2,$$

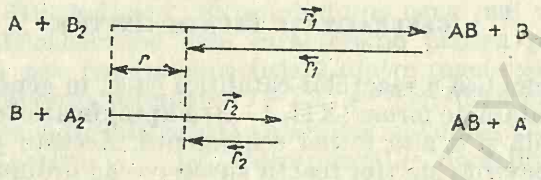
---

[1]) M. Boudart, op.cit., p. 65.

Presupunînd valabilă aproximația de staționaritate, $r_1 = r_2$, așa încît

$$\vec{r}_1 - \overleftarrow{r}_1 = \vec{r}_2 - \overleftarrow{r}_2 = r.$$

Cele afirmate pot fi transpuse în următoarea imagine geometrică pentru $\vec{r}_1 > \vec{r}_2$ și $\overleftarrow{r}_1 > \overleftarrow{r}_2$:



lungimile săgeților fiind proporționale cu vitezele etapelor elementare[1]). Din examinarea schemei prezentate, rezultă că primul stadiu (1) se găsește în apropiere de echilibru (în cuasiechilibru), pe cînd stadiul al doilea (2) se află în condiții îndepărtate în raport cu starea de echilibru. Într-adevăr, abaterea relativă față de echilibru a stadiului (1), $\frac{r}{\vec{r}_1}$, are o valoare cu mult mai mică decît abaterea față de echilibru a stadiului (2), $\frac{r}{\vec{r}_2}$. În concluzie, primul stadiu al secvenței considerate se găsește în stare de cuasiechilibru, iar stadiul al doilea, mai lent, este determinant de viteză. Considerînd acum secvența directă:

$$A + B_2 \longrightarrow AB + B$$

$$B + A_2 \longrightarrow AB + A$$

și cea inversă:

$$AB + B \rightarrow A + B_2$$

$$A + AB \rightarrow B + A_2$$

în ambele secvențe etapa a doua este determinantă de viteză.

În fine, menționăm cîteva consecințe ale principiului reversibilității microscopice, utile pentru analiza cinetică a reacțiilor catalitice și a reacțiilor complexe în general.

1) Dacă reacția directă se desfășoară printr-o succesiune de etape, reacția inversă, în aceleași condiții, trebuie să se desfășoare de asemenea printr-o succesiune de etape ce reprezintă etapele elementare inverse ale etapelor reacției directe[2]). Așadar, reacției A→B care are loc prin intermediul etapelor:

$$\begin{gathered} A \rightarrow A_1 \\ A_1 \rightarrow A_2 \\ - \quad - \quad - \quad - \quad - \quad - \quad - \\ A_{s-1} \rightarrow A_s \\ A_s \rightarrow B \end{gathered}$$

[1]) M. Boudart, op. cit., p. 83.
[2]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 24–26.

la echilibru trebuie să-i corespundă o reacție B→A ce are loc prin secvențele

$$B \rightarrow A_s$$
$$A_s \rightarrow A_{s-1}$$
$$- - - - - - - - -$$
$$A_2 \rightarrow A_1$$
$$A_1 \rightarrow A$$

2) Din cele arătate la punctul 1, rezultă că intermediarii trebuie să fie aceiași, atît pentru reacția directă, cît și pentru cea inversă. Dacă intermediarii ar fi diferiți, atunci ar fi posibile etape suplimentare de apariție și dispariție a acestor compuși, care nu ar fi compensate, în contradicție cu prevederile principiului reversibilității microscopice. Potrivit celor arătate, dacă în reacția $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ se formează un compus semihidrogenat, C_2H_5, ca intermediar, atunci în reacția inversă, $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$, trebuie să apară același intermediar.

3) Dacă viteza reacției complexe directe este limitată de o anumită etapă, etapa inversă a acesteia limitează reacția complexă inversă.

Să considerăm acum cea mai simplă transformare catalitică posibilă, avînd forma generală: $A \rightleftarrows B$, a cărei desfășurare presupune succesiunea următoarelor trei stadii[1]):

$$\left.\begin{aligned} * + A &\rightleftarrows *A \\ *A &\rightleftarrows *B \\ *B &\rightleftarrows B + * \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XLVIII, 1—1)}$$

în care simbolul $*$ desemnează un centru superficial liber, iar A, B, $*A$, $*B$, reprezintă, respectiv, reactantul și produsul de reacție în fază de gaz și în fază adsorbită. Ne propunem să stabilim ecuațiile de viteză ale transformării considerate, în ipoteza că secvența închisă (XLVIII, 1—1) este limitată de reacția superficială, adsorbția reactantului A sau desorbția produsului de reacție B.

A. Transformarea este limitată de reacția superficială. Particularizarea ecuației (XLVII, 2—10) conduce la următoarea ecuație de viteză

$$r = k_r \theta_A. \qquad \text{(XLVIII, 1—2)}$$

Cum

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}, \qquad \text{(XLVIII, 1—3)}$$

presiunile P_A și P_B avînd valorile corespunzătoare echilibrului de adsorbție, ecuația (XLVIII, 1—2) ia forma:

$$r = \frac{k P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}, \qquad \text{(XLVIII, 1—4)}$$

---

[1]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 140.
M. Boudart, *AIChE Journal*, **18**, 465 (1972).

unde

$$k = k_r b_A. \qquad \text{(XLVIII, 1—5)}$$

După caracterul adsorbției reactantului sau produsului de reacție, ecuația de viteză (XLVIII, 1—4) ia următoarele forme :

a) Adsorbție puternică a reactantului A în raport cu produsul de reacție B ;

$$b_A P_A \gg 1 + b_B P_B.$$

$$\theta_A = 1,$$

$$r = k_r. \qquad \text{(XLVIII, 1—6)}$$

Ordinul de reacție este egal cu zero, constanta k_r fiind egală cu constanta cinetică reală.

b) Adsorbție mijlocie a reactantului A și slabă, la limită nulă, a produsului de reacție B ;

$$1 + b_A P_A \gg b_B P_B,$$

$$r \simeq \frac{k P_A}{1 + b_A P_A}. \qquad \text{(XLVIII, 1—7)}$$

c) Adsorbție slabă a reactantului A și adsorbție nulă a produsului de reacție B ;

$$b_A P_A < 1,$$

$$r = k P_A, \qquad \text{(XLVIII, 1—8)}$$

Ordinul de reacție este egal cu unu, constanta cinetică aparentă k având semnificația dată de (XLVIII, 1—5).

d) Adsorbție puternică a produsului de reacție B ;

$$b_B P_B \gg 1 + b_A P_A,$$

$$r = \overset{*}{k} \frac{P_A}{P_B}, \qquad \text{(XLVIII, 1—9)}$$

$$\overset{*}{k} = k_r \frac{b_A}{b_B}. \qquad \text{(XLVIII, 1—10)}$$

Ordinul de reacție are, respectiv, valorile 1 în raport cu reactantul A și —1 în raport cu produsul de reacție B. Constanta cinetică aparentă $\overset{*}{k}$ este dată de relația (XLVIII, 1—10). Produsul de reacție B frînează reacția prin blocarea suprafeței datorită adsorbției sale puternice.

e) Adsorbție mijlocie a produsului de reacție B;

$$1 + b_B P_B \gg b_A P_A,$$

$$r = \frac{kP_A}{1 + b_B P_B}. \qquad \text{(XLVIII, 1—11)}$$

Adsorbția produsului de reacție B frînează reacția.

f) Adsorbție relativ puternică a reactantului A, cît și a produsului de reacție B;

$$b_A P_A + b_B P_B \gg 1,$$

$$r = \frac{kP_A}{b_A P_A + b_B P_B}. \qquad \text{(XLVIII, 1—12)}$$

Adsorbția produsului de reacție B frînează reacția.

Rezultatele obținute pot fi aplicate și în cazul descompunerilor de forma A→ Produși. Astfel, viteza descompunerii fosfinei pe catalizatori de wolfram și molibden poate fi redată de oricare din ecuațiile (XLVIII, 1—5)—(XLVIII, 1—7) pentru valori mari, mijlocii și, respectiv, mici ale presiunii fosfinei. Cinetica descompunerii amoniacului pe catalizatori de platină și cupru este descrisă de ecuația (XLVIII, 1—9), reacția fiind frînată de adsorbția hidrogenului. Ecuația de viteză (XLVIII, 1—11) descrie cinetica descompunerii oxidului nitros pe platină și argint, reacție ce este frînată de adsorbția oxigenului[1]). În fine, ecuația (XLVIII, 1—12) redă cinetica deshidratării alcoolului etilic pe alumină, reacție frînată de adsorbția apei[2]).

B. Transformarea este limitată de adsorbția reactantului A. Pentru adsorbția reactantului A, $\Delta\nu = 1$, așa încît ecuația (XLVII, 2—10) ia forma:

$$r = k_a P_A \theta_0, \qquad \text{(XLVIII, 1—13)}$$

în care k_a reprezintă constanta cinetică a adsorbției. Adsorbția fiind fenomenul determinant de viteză și, ca atare, avînd loc în condiții îndepărtate de echilibru, presiunea P_A diferă de cea corespunzătoare echilibrului p_A. Pe de altă parte, expresia fracțiunii libere a suprafeței este dată de:

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b_A p_A + b_B P_B}, \qquad \text{(XLVIII, 1—14)}$$

unde presiunea parțială a produsului de reacție B este egală cu presiunea de echilibru, fenomenul de desorbție fiind prin ipoteză echilibrat. Ecuația de viteză (XLVIII, 1—13) cu θ_0 dat de (XLVIII, 1—14), ia forma:

$$r = \frac{k_a P_A}{1 + b_A p_A + b_B P_B}. \qquad \text{(XLVIII, 1—15)}$$

---

[1]) S. J. Thomson, G. Webb, op.cit., p. 85, 86.
[2]) G. M. Pancenkov, V. P. Lebedev, op.cit., p. 358, 359.

Pentru a introduce în ecuația (XLVIII, 1—15), în locul presiunii de echilibru p_A, presiunea măsurabilă P_B, să considerăm echilibrul corespunzător celor trei stadii ale transformării supuse analizei. Fie K_1, K_2 și K_3, constantele de echilibru ale celor trei stadii. Evident,

$$\frac{[^*A]}{p_A} = K_1; \quad \frac{[^*B]}{[^*A]} = K_2; \quad \frac{[P_B]}{[^*B]} = K_3.$$

Prin înmulțirea acestor trei expresii, se obține:

$$K_1K_2K_3 = \frac{P_B}{p_A} = K, \qquad \text{(XLVIII, 1—16)}$$

unde K este constanta de echilibru a procesului global, egală cu produsul constantelor de echilibru corespunzătoare celor trei stadii ale sale[1]). Introducînd $p_A = \frac{P_B}{K}$ din (XLVIII, 1 — 16) în ecuația de viteză (XLVIII, 1—15), se obține:

$$r = \frac{k_a P_A}{1 + k' P_B}, \qquad \text{(XLVIII, 1—17)}$$

unde

$$k' = \frac{b_A}{K} + b_B. \qquad \text{(XLVIII, 1—18)}$$

Întrucît etapa limitativă este adsorbția reactantului A, stadiile ce-i urmează fiind echilibrate, practic, echilibrul se menține între reactantul A în stare adsorbită și produsul de reacție B în fază de gaz. Un asemenea echilibru avînd constantele date de (XLVIII, 1 — 16), poartă numele de *echilibru adsorbtivo-chimic*[2]). Acest echilibru se instituie independent de numărul stadiilor ce succed etapei limitative. Într-adevăr, dacă produsul de reacție B nu se adsoarbe și rezultă direct în fază de gaz, secvența (XLVIII, 1—1) se reduce la alta, ce constă numai din două stadii:

$$\begin{aligned} * + A &\rightarrow {}^*A \\ {}^*A &\leftrightarrow B + * \end{aligned} \qquad \text{(XLVIII, 1—19)}$$

în care semnul $\leftrightarrow$ arată că stadiul la care se referă se găsește în condiții apropiate de echilibru (cuasiechilibru)[3]). Ecuația de viteză a procesului are de asemenea forma (XLVIII, 1—13) în care, de data aceasta,

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b_A p_A}, \qquad \text{(XLVIII,1—20)}$$

[1]) Acest rezultat are valabilitate generală, putînd fi aplicat pentru oricare secvență de stadii succesive.

[2]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 146.

[3]) M. Boudart, „Heterogeneous. Catalysis", în „Physical Chemistry. An Advanced Treatise", ed. H. Eyring, D. Henderson și W. Jost, New York, San Francisco, London, 1975, p. 349.

așa încît:

$$r = \frac{k_a P_A}{1 + b_A p_A}. \qquad \text{(XLVIII, 1—21)}$$

Ținînd seama de (XLVIII, 1—16), se obține în final:

$$r = \frac{k_a P_A}{1 + k'' P_B}, \qquad \text{(XLVIII, 1—22)}$$

unde

$$k'' = \frac{b_A}{K}. \qquad \text{(XLVIII, 1—23)}$$

Ecuațiile de viteză (XLVIII, 1—17) și (XLVIII, 1—22) sînt asemănătoare cu ecuația (XLVIII, 1—11), semnificațiile constantelor ce figurează în acestea fiind însă diferite. Ținînd seama că succesiunea (XLVIII, 1—19) nu presupune adsorbția produsului de reacție, rezultă că frînarea procesului nu se datorește neapărat adsorbției acestuia, ci instituirii echilibrului adsorbtivo-chimic dintre acesta și reactantul A adsorbit. Acumularea produsului de reacție B în fază de gaz conduce la creșterea presiunii de echilibru a reactantului p_A potrivit relațiilor (XLVIII, 1—16), micșorarea fracțiunii libere a suprafeței potrivit relației (XLVIII, 1—20) și scăderea vitezei de reacție conform relației (XLVIII, 1—21).

Regularitățile obținute pot fi generalizate pentru descrierea cinetică a unor procese, limitate de adsorbția reactanților, mai complicate[1]). Astfel, dintre reacțiile limitate de adsorbția unuia din reactanți, menționăm oxidarea anhidridei sulfuroase pe platină limitată de adsorbția anhidridei sulfuroase.

C. Transformarea este limitată de desorbția produsului de reacție B. Ecuația de viteză are forma:

$$r = k_d \, \theta_B, \qquad \text{(XLVIII, 1—24)}$$

k_d fiind constanta cinetică a desorbției.
Ecuația (XLVIII, 1—24) în care:

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A P_A + b_B p_B}. \qquad \text{(XLVIII, 1—25)}$$

devine:

$$r = \frac{k_d b_B p_B}{1 + b_A P_A + b_B p_B}. \qquad \text{(XLVIII, 1—26)}$$

---

[1]) S. L. Kiperman, op. cit., p. 142.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exprimînd presiunea de echilibru p_B a produsului de reacție cu ajutorul presiunii măsurabile a reactantului P_A, pe baza legii echilibrului adsorbtivo-chimic,

$$K = \frac{p_B}{P_A}, \qquad \text{(XLVIII, 1—27)}$$

ecuația (XLVIII, 1—26) devine:

$$r = \frac{kP_A}{1 + k'P_A}, \qquad \text{(XLVIII, 1—28)}$$

în care:

$$k = k_d b_B K, \qquad \text{(XLVIII, 1—29)}$$

$$k' = b_B K + b_A. \qquad \text{(XLVIII, 1—30)}$$

Dacă secvența (XLVIII, 1—1) se reduce la secvența mai simplă

$$\begin{matrix} {}^*\!+ A \leftrightarrow {}^*B \\ {}^*B \rightarrow B + {}^* \end{matrix} \qquad \text{(XLVIII, 1—31)}$$

limitată de a doua etapă, se poate stabili cu ușurință ecuația de viteză

$$r = \frac{kP_A}{1 + k''P_A}, \qquad \text{(XLVIII, 1—32)}$$

unde constanta k are semnificația dată de (XLVIII, 1—29), iar

$$k'' = k_B K. \qquad \text{(XLVIII, 1—33}$$

Se observă că ecuațiile de viteză (XLVIII, 1—28), (XLVIII, 1—32) și (XLVIII, 1—7) au forme asemănătoare, constantele ce figurează în acestea avînd însă semnificații diferite.

Un tratament asemănător a fost aplicat și pentru stabilirea ecuațiilor cinetice a unor reacții mai complicate limitate de desorbția produșilor[1]). Dintre procesele limitate de desorbția produșilor de reacție, menționăm dehidrogenarea alcoolului izopropilic în fază lichidă pe nichel, limitată de desorbția reactantului [2]).

Boudart sugerează tratarea secvenței (XLVIII, 1—1), ca și a altor secvențe mai complexe, cu ajutorul aproximației de staționaritate introducînd în plus două ipoteze simplificatoare, și anume[3]): existența unei etape limitative; existența unui intermediar superficial (*A sau *B) avînd concentrația superioară tuturor celorlalți intermediari superficiali, numit *masi* (most abundant surface intermediate). Pentru secvența (XLVIII,1—1),

---

[1]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 147.

[2]) S. L. Kiperman, N. V. Nicolaeva, I. R. Davîdova, *Kinetika i Kataliz*, *4*, 723 (1963).

[3]) M. Boudart, *AIChE Journal*, **18**, 465 (1972).
J. W. Hightover, W. K. Hall, *J.Phys.Chem.*, **72**, 4555 (1968).

în cazurile: a) cînd produsul de reacție în stare adsorbită, $*B$, este *masi* și toate cele trei etape sînt ireversibile sau cînd reactantul în stare adsorbită, $*A$, este *masi*, b) secvența este limitată de etapa a 2-a (reacția superficială), c) secvența este limitată de etapa a 3-a (desorbția produsului de reacție) și d) reacția superficială și desorbția produsului de reacție sînt ireversibile și lente, adsorbția reactantului fiind echilibrată, se obține următoarea ecuație de viteză:

$$\left[r = \frac{kP_A}{1 + mP_A}\right], \qquad \text{(XLVIII, 1—34)}$$

similară cu ecuațiile (XLVIII, 1—7), (XLVIII, 1—28) și (XLVIII, 1—32), în care constantele k și m au următoarele semnificații:

pentru cazul a) $k = k_a$ $m = \frac{k_a}{k_d}$,

pentru cazul b) $k = b_A k_r$ $m = b_A$,

pentru cazul c) $k = b_A \frac{k_r k_a}{k_{-r} + k_a}$ $m = b_A$ $(k_a \gg k_{-r})^2$,

unde k_{-r} reprezintă constanta cinetică a etapei $*B \rightarrow *A$,

pentru cazul d) $k = k_A k_r$ $m = b_A$.

De remarcat că, în toate cazurile, constantele din ecuația (XLVIII, 1—34) se referă numai la cîte două trepte din cele trei ale secvenței analizate. Boudart generalizează aceste rezultate pentru secvențe oarecare sub forma următoarelor trei teoreme:

I) *Intr-o secvență catalitică ce constă dintr-un număr oarecare de etape ireversibile, dacă intermediarul superficial care intervine în ultima etapă este* masi, *există numai două etape semnificative: prima și ultima.* Această teoremă este ilustrată de situația descrisă înainte, la punctul a).

II) *Intr-o secvență oarecare, toate etapele succesive unei etape ireversibile ce include ca reactant corpul* masi *sînt nesemnificative.* A doua teoremă este ilustrată de cazurile descrise la punctele b)—d).

III) *Toate treptele echilibrate ce succed unei etape limitative în care corpul* masi *intervine ca produs, pot fi comasate într-un singur echilibru global ce reglează concentrația corpului* masi. *Reciproc, toate treptele echilibrate ce preced o etapă limitativă în care corpul* masi *intervine ca reactant pot fi comasate într-un echilibru global.* Teorema și reciproca sa astfel formulate sînt ilustrate de posibilitatea reducerii secvenței (XLVIII, 1—1) la secvențele (XLVIII, 1—19) și (XLVIII, 1—31), respectiv.

Să considerăm, în continuare, reacția catalitică $A_1 + A_2 \rightarrow B_1 + B_2$ ce se desfășoară prin următoarea secvență bistadială:

$$\left.\begin{aligned} * + A_1 &\rightleftarrows B_1 + *\,I \quad \text{(I)} \\ *\,I + A_2 &\rightleftarrows B_2 + * \quad \text{(II)} \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XLVIII, 1—35)}$$

în care *I reprezintă o combinație superficială intermediară. Fie θ_0, fracțiunea liberă a suprafeței catalizatorului și θ_1, fracțiunea din suprafață acoperită cu intermediarul *I. Aplicarea aproximației de staționaritate $r_I = \vec{r}_I - \overleftarrow{r}_I = r_{II} = \vec{r}_{II} - \overleftarrow{r}_{II} = r$ și luarea în considerare a condiției evidente $\theta_0 + \theta_1 = 1$ conduce la următoarea expresie pentru viteza transformării considerate[1]):

$$r = \frac{\vec{k}_I \vec{k}_{II} P_{A_1} P_{A_2} - \overleftarrow{k}_I \overleftarrow{k}_{II} P_{B_1} P_{B_2}}{\vec{k}_I P_{A_1} + \overleftarrow{k}_{II} P_{B_2} + \vec{k}_{II} P_{A_2} + \overleftarrow{k}_I P_{B_1}} . \qquad \text{(XLVIII, 1—36)}$$

Rezultatul poate fi generalizat pentru reacția:

$$A_1^1 + A_1^2 + \ldots + A_2^1 + A_2^2 \ldots \rightleftarrows B_1^1 + B_1^2 + \ldots + B_2^1 + B_2^2 + \ldots .$$

ce decurge prin secvența bistadială[2]):

$$A_1^1 + A_1^2 + \ldots + * \rightleftarrows B_1^1 + B_1^2 + \ldots . + *I$$

$$A_2^1 + A_2^2 + \ldots + *I \rightleftarrows B_2^1 + B_2^2 + \ldots . + \qquad \text{(XLVIII, 1—37)}$$

Viteza de reacție este dată de relația (XLVIII, 1—36) în care, de data aceasta, mărimile P_{A_1}, P_{A_2}, P_{B_1} și P_{B_2}, sînt date de relațiile

$$P_{A_1} = P_{A_1^1} P_{A_1^2} \ldots .$$

$$P_{A_2} = P_{A_2^1} P_{A_2^2} \ldots . \qquad \text{(XLVIII, 1—38)}$$

$$P_{B_1} = P_{B_1^1} P_{B_1^2} \ldots .$$

$$P_{B_2} = P_{B_2^1} P_{B_2^2} \ldots .$$

Pentru analiza cinetică a secvențelor (XLVIII, 1—35) și (XLVIII, 1—37) nu s-a făcut vreo ipoteză asupra etapei limitative. Introducînd asemenea ipoteze, se pot regăsi unele din ecuațiile cinetice stabilite înainte pentru reacții mai simple. Dintre reacțiile ce se desfășoară prin secvențe bistadiale reprezentînd cazuri particulare ale secvenței (XLVIII, 1—37), menționăm deshidratarea alcoolilor[3]).

$$C_n H_{2n+1} OH \rightleftarrows C_n H_{2n} + H_2 O$$

---

[1]) M. Boudart, op.cit.
[2]) M. Temkin, *Zhur. fiz. Khim.*, **31**, 3 (1957).
[3]) S. L. Kiperman, op.cit. p. 158.

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

care are loc potrivit următoarei scheme reacționale :

$$C_nH_{2n+1}OH + * \rightleftarrows C_nH_{2n} + *H_2O$$
$$*H_2O \rightleftarrows H_2O + *$$

Să stabilim în continuare ecuațiile cinetice corespunzătoare transformării catalitice bimoleculare

$$A + B \longrightarrow \text{Produși} \qquad \text{(XLVIII, 1—39)}$$

și să presupunem că adsorbția reactanților și desorbția produșilor de reacție reprezintă stadii echilibrate.

În asemenea condiții, pentru $s = 2$, $\nu_1 = \nu_2 = 1$, $\nu_2 = \nu_3 = \ldots = 0$ și $\gamma_j = 0$, ecuația (XLVIII, 2—9) ia forma particulară corespunzătoare mecanismului Langmuir-Hinshelwood

$$r = k_r\, \theta_A\, \theta_B \qquad \text{(XLVIII, 1—40)}$$

sau, ținînd seama de semnificația gradelor de acoperire θ_A și θ_B,

$$r = \frac{k_r b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_B P_A + b_B P_B)^2}. \qquad \text{(XLVIII, 1—41)}$$

Menținînd constantă presiunea parțială a unuia din reactanți și variind presiunea parțială a celuilalt, ecuația (XLVIII, 1—41) prevede că viteza de reacție trece printr-un maxim. Un asemenea maxim a fost pus în evidență la interacția ciclopropanului cu hidrogen, mijlocită de metalele din grupa VIII-a[1]).

În funcție de caracterul adsorbției celor doi reactanți și eventual al produșilor de reacție, se pot stabili diferite forme particulare ale ecuației (XLVIII, 1—41)[1].

Dacă reacția (XLVIII, 1—39) are loc între un reactant în stare adsorbită și celălalt în fază de gaz, legea de viteză se obține din ecuația (XLVII, 2—9) pentru $s = 1$, $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = \nu_3 = \ldots = 0$, $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = \gamma_3 = \ldots = 0$. Rezultă astfel ecuația tipică pentru mecanismul Eley-Rideal,

$$r = k_r \theta_A P_B \qquad \text{(XLVIII, 1—42)}$$

sau, ținînd seama de semnificația gradului de acoperire θ_A și considerînd, pentru generalitate, că deși reacționează din fază de gaz, reactantul B se poate adsorbi, ecuația (XLVIII, 1—42) ia forma :

$$r = \frac{k_r b_A P_A P_B}{1 + b_A\, P_A + b_B P_B}. \qquad \text{(XLVIII, 1—43)}$$

---

[1]) S. J. Thomson, G. Webb, op. cit., p. 88.

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Spre deosebire de cazul anterior, ecuația (XLVIII, 1—43) nu prevede trecerea vitezei de reacție printr-un maxim la variația progresivă a presiunii parțiale datorată unuia dintre reactanți. Un exemplu de reacție ce decurge prin intermediul unui mecanism Eley-Rideal este hidrogenarea catalitică a etilenei, a cărei viteză pentru unele sisteme catalitice este redată de ecuația[1])

$$r = k \frac{P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2}}{1 + b_{C_2H_4} P_{C_2H_4}}, \qquad \text{(XLVIII, 1—44)}$$

în care

$$k = k_r b_{C_2H_4} \qquad \text{(XLVIII, 1—45)}$$

2. ENERGIILE DE ACTIVARE REALĂ ȘI APARENTĂ ALE REACȚIILOR CATALITICE. RELAȚIA DINTRE ENERGIILE DE ACTIVARE ALE REACȚIILOR CATALITICĂ ȘI NECATALITICĂ

Transformările catalitice ale gazelor pe catalizatori solizi se urmăresc prin modificarea presiunilor parțiale ale reactanților din spațiul de reacție. Din măsurătorile vitezelor de reacție corespunzătoare diferitelor temperaturi pentru anumite valori ale presiunilor inițiale ale reactanților, se obține așa-numita energie aparentă de activare, $\overset{*}{E}$, potrivit relației[2]):

$$\overset{*}{E} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln r}{\partial T} \right)_{P_{A_1} P_{A_2} \ldots P_{A_i} \ldots}, \qquad \text{(XLVIII, 2—1)}$$

care, dacă viteza de reacție are forma generală

$$r = \overset{*}{k} \Pi P_{A_i}^{n_{A_i}}, \qquad \text{(XLVIII, 2—2)}$$

este echivalentă cu o ecuație de tip Arrhenius,

$$\overset{*}{E} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln \overset{*}{k}}{\partial T} \right)_{P_{A_1}, P_{A_2}, \ldots P_{A_i} \ldots}. \qquad \text{(XLVIII, 2—3)}$$

Constantele $\overset{*}{k}$ și $\overset{*}{n} = \Sigma n_{A_i}$ poartă, respectiv, numele de constantă cinetică aparentă și ordin aparent de reacție.

După cum s-a arătat, actul catalitic elementar are caracter superficial, fiind condiționat de transformarea cel puțin a unui reactant în fază adsorbită. De aceea, energia de activare reală, E, va fi dată de relația:

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln r}{\partial T} \right)_{\theta_{A_1}, \theta_{A_2}, \ldots \theta_{A_i} \ldots} \qquad \text{(XLVIII, 2—4)}$$

---

[1]) S. L. KIPERMAN, op. cit., p. 139.
[2]) Ibidem, p. 290.

sau de ecuația Arrhenius echivalentă:

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_r}{\partial T}\right)_{\theta_{A_1}, \theta_{A_2}, \ldots \theta_{A_i} \ldots,} \qquad \text{(XLVIII, 2—5)}$$

în care constanta cinetică reală, k_r, are semnificația ce rezultă din relația (XLVII, 2—11).

Pentru găsirea legăturii dintre energia aparentă de activare și energia reală de activare vom considera, după Temkin, diferențiala totală a logaritmului vitezei de reacție având forma[1]):

$$\mathrm{d} \ln r = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial T}\right)_{P_{A_1}, P_{A_2}, \ldots P_{A_i}} \mathrm{d}T + \sum \left(\frac{\partial \ln r}{\partial \ln P_{A_i}}\right)_T \mathrm{d} \ln P_{A_i}. \qquad \text{(XLVIII, 2—6)}$$

Prin împărțirea cu $\mathrm{d}T$ pentru anumite valori ale gradului de acoperire, din (XLVIII, 2—6) se obține:

$$\left(\frac{\partial \ln r}{\partial T}\right)_{\theta_{A_1}, \theta_{A_2}, \ldots \theta_{A_i}} = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial T}\right)_{P_{A_1}, P_{A_2}, \ldots P_{A_i}} + \sum \left(\frac{\partial \ln r}{\partial \ln P_{A_i}}\right)\left(\frac{\partial \ln P_{A_i}}{\partial T}\right)_{\theta_{A_1}, \theta_{A_2}, \ldots \theta_{A_i}} \qquad \text{(XLVIII, 2—7)}$$

Cum potrivit celor arătate în capitolul XXXVII,

$$\left(\frac{\partial \ln P_{A_i}}{\partial T}\right)_{\theta_{A_1}, \theta_{A_2}, \ldots \theta_{A_i}} = \frac{Q_i}{RT^2},$$

Q_i fiind căldura izosterică de adsorbție, dacă viteza de reacție are forma (XLVIII, 2—2), ținînd seama de relațiile (XLVIII, 2—3) și (XLVIII, 2—4), expresia (XLVIII, 2—7) devine:

$$E = \overset{*}{E} + \sum n_{A_i} Q_i, \qquad \text{(XLVIII, 2—8)}$$

valorile ordinelor parțiale aparente de reacție n_{A_i} putînd fi pozitive sau negative (în cazul frînării reacției de către produșii de reacție).

Dacă legea de viteză are o formă mai complicată ca, de exemplu,

$$r = \frac{k P_{A_i}}{1 + \sum_i b_{A_i} P_{A_i}}, \qquad \text{(XLVIII, 2—9)}$$

[1]) M. I. Temkin, *Acta Physicochimica, U.R.S.S.*, 2, 313 (1935), citat în S. L. Kiperman, op.cit., p. 290.

relația generală dintre energia reală de activare și energia aparentă de activare este:

$$E = \overset{*}{E} + \sum \left(\frac{\partial \ln r}{\partial \ln P_{A_i}} \right) Q_i. \qquad \text{(XLVIII, 2—10)}$$

Dacă reacția catalitică studiată are ordinul aparent global egal cu zero, atunci relația (XLVIII, 2—8) ia forma simplă

$$E = \overset{*}{E}, \qquad \text{(XLVIII, 2—11)}$$

adică, în acest caz, energia aparentă de activare este egală cu energia reală de activare.

Situațiile redate de relațiile (XLVIII, 2—8) și (XLVIII, 2—11) pot fi ilustrate prin reacția de descompunere a fosfinei pe wolfram care, la valori reduse ale presiunii (10^{-2} mm Hg) este de ordinul unu, iar la presiuni ridicate este de ordinul zero. Corespunzător, energia aparentă de activare crește cu mărirea presiunii de la 26,5 kcal/mol la 31,3 kcal/mol [1]).

Să presupunem acum că o reacție bimoleculară catalitică de forma: $A + B + K \rightarrow ABK \rightleftarrows \overset{*}{ABK} \rightarrow$ Produși, conduce la aceiași produși ca și reacția omogenă necatalitică $A + B \rightleftarrows \overset{*}{AB} \rightarrow$ Produși. Considerînd că adsorbția reactanților este de tip Langmuir, presupunînd că reacția este exotermă și cunoscînd că adsorbția reactanților este exotermă iar desorbția produșilor de reacție este endotermă, evoluția sistemului de la starea inițială (reactanți) la starea finală (produși de reacție) poate fi redată cu ajutorul diagramei energie potențială — coordonată de reacție [2]) prezentate în figura XLVIII—1, în care E_{om}, E_{ads}, E_{des} reprezintă energiile de activare ale reacției omogene, adsorbției reactanților și desorbției produșilor de reacție, respectiv, iar $\Delta H_{ads} = Q_A + Q_B$, ΔH_{des} și ΔH căldurile de adsorbție ale reactanților, de desorbție ale produșilor de reacție și căldura de reacție, respectiv. Din examinarea figurii se observă că între energia de activare reală, E, a reacției superficiale și energia sa aparentă de activare, $\overset{*}{E}$, există o relație de tip (XLVIII, 2—8) în care $n_{A_1} = n_{A_2} = 1$. Se observă, de asemenea, că înălțimea barierei energetice ce urmează a fi escaladată este mai mică în cazul reacției catalitice decît în cazul reacției necatalitice, diferența ΔE fiind egală cu căldura de adsorbție a complexului activat.

$$\Delta E = E_{om} - \overset{*}{E} = \Delta \overset{*}{H}_{ads}. \qquad \text{(XLVIII, 2—12)}$$

În ipoteza că factorii preexponențiali ai constantelor cinetice pentru reacțiile catalitică și necatalitică au valori comparabile, exponențiala $e^{\frac{\Delta E}{RT}}$

---

[1]) J. E. Germain, op.cit., p. 186.

[2]) I. I. Gherasimov, V. P. Dreving, E. N. Eremin, A. V. Kiselev, V. P. Lebedev, G. M. Pancenkov, A. I. Slîghin, „Kurs Fiziceskoi Himii", II, Moskva, 1966, p. 305.

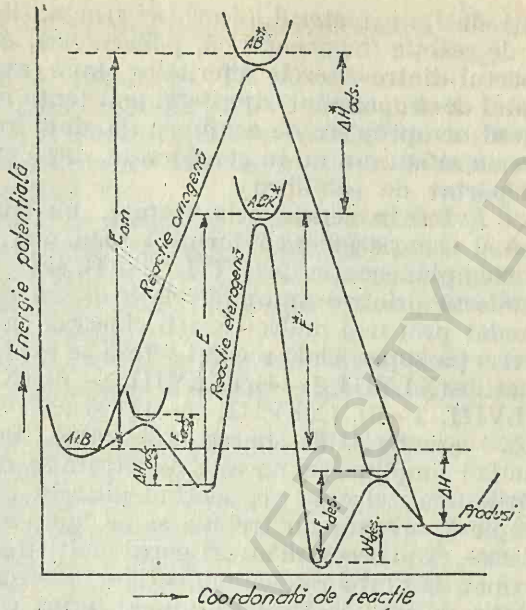


Fig.XLVIII—1. — Curbele energie potențială — coordonată de reacție pentru transformările :
A + B → Produși
A + B + K → Produși

reprezintă raportul dintre vitezele celor două tipuri de reacții. După cum rezultă din tabloul XLVIII—1, diferiți catalizatori eterogeni pot să mărească viteza de reacție de la 10^7 pînă la 10^{16} ori [1]).

TABLOUL XLVIII—1

Comparație între valorile energiei de activare ale unor reacții omogene și catalizate eterogen

Reacția	E_{om} cal/mol	Catalizator	$\overset{*}{E}$ cal/mol	ΔE cal/mol	$e^{\frac{\Delta E}{RT}}$ la 600°K
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	44 000	Pt	14 000	30 000	$8{,}8 \cdot 10^{10}$
		Au	25 000	19 000	$8{,}4 \cdot 10^{6}$
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	58 500	Au	29 000	29 500	$5{,}9 \cdot 10^{9}$
		Pt	32 500	26 000	$2{,}1 \cdot 10^{9}$
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	78 000	W	39 000	39 000	$1{,}6 \cdot 10^{14}$
		Mo	32 000—42 000	36 000	$1{,}3 \cdot 10^{13}$
		Fe	38 000—42 000	36 000	$1{,}3 \cdot 10^{13}$
		Os	47 000	31 000	$1{,}9 \cdot 10^{11}$
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	80 000	Pt	55 000—60 000	20 000	$1{,}9 \cdot 10^{7}$
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	60 000	Pt	15 000	45 000	$2{,}6 \cdot 10^{16}$
		Pd	22 000	28 000	$1{,}6 \cdot 10^{10}$

3. CONSIDERAȚII CRITICE PRIVIND CINETICA REACȚIILOR CATALITICE ÎN STRAT ADSORBIT IDEAL

După cum am arătat în § (XLVIII, 1), forma ecuațiilor cinetice stabilite în ipoteza că reacțiile catalitice au loc în strat adsorbit ideal (de tip Langmuir) depinde de mai mulți factori dintre care cei mai impor-

[1]) Ibidem, p. 306.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY IAȘI

tanți sînt[1]): caracterul adsorbției reactanților, intermediarilor și produșilor de reacție (monocentrică, policentrică, nedisociativă, disociativă etc.), raportul dintre vitezele diferitelor etape (existența unei etape limitative), gradul de acoperire al suprafeței (existența unui corp cu caracter de masi), gradul de apropiere de echilibru (la stabilirea ecuațiilor cinetice, reacțiile inverse se iau sau nu în considerare, după cum sistemul este apropiat sau îndepărtat de echilibru).

Avînd în vedere cele arătate, nu trebuie să surprindă faptul că aceeași ecuație cinetică formală redă mai multe mecanisme de reacție, de exemplu, ecuația (XLVIII, 1—34), și că unul și același mecanism ce se manifestă printr-o anumită relație dintre vitezele diferitelor stadii[1]) poate fi redat prin mai multe ecuații cinetice, ca în cazul izomerizării limitate de reacția superficială a cărei viteză se exprimă în funcție de condiții prin ecuațiile (XLVIII, 1—4), (XLVIII, 1—6), (XLVIII, 1—7), (XLVIII, 1—8), (XLVIII, 1—9), (XLVIII, 1—11) și (XLVIII, 1—12). Situația prezentată, caracterizată sugestiv de către Boudart[2]) drept ambiguitatea cineticii simplificate, nu este de natură să diminueze încrederea în posibilitățile analizei cinetice, scoțînd doar în evidență faptul că pentru a fi completă, aceasta nu trebuie să se limiteze doar la stabilirea ecuațiilor cinetice, fiind necesară investigarea multilaterală a reacției care să conducă, în final, la stabilirea semnificațiilor tuturor constantelor ce figurează în ecuația de viteză. Dealtfel, numai forma ecuației cinetice permite uneori eliminarea unor mecanisme neprobabile pentru procesul studiat. Astfel, ecuația (XLVIII, 1—12) caracteristică pentru izomerizări catalitice limitate de reacția superficială nu poate să descrie fenomene limitate de adsorbția reactanților sau desorbția produșilor de reacție. În cazul dehidrogenării ciclohexanului în fază de vapori pe catalizator de Pt. HF. Al_2O_3, investigația cinetică experimentală a condus la următoarea ecuație de viteză:

$$r = k \frac{P_{C_6H_{12}}}{P_{C_6H_6}}, \qquad \text{(XLVIII, 3—1)}$$

compatibilă cu schema în două etape:

$$\left.\begin{aligned} * + C_6H_{12} &\rightarrow *C_6H_6 + 3H_2 \\ *C_6H_6 &\leftrightarrow C_6H_6 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XLVIII, 3—2)}$$

în care prima etapă este limitativă. Într-adevăr, în asemenea condiții viteza de reacție este redată prin ecuația:

$$r = k_a P_{C_6H_{12}} \theta_0, \qquad \text{(XLVIII, 3—3)}$$

care, pentru valori mari ale gradului de acoperire cu benzen, ia forma:

$$r = k_a \frac{P_{C_6H_{12}}}{b_{C_6H_6} P_{C_6H_6}}, \qquad \text{(XLVIII, 3—4)}$$

[1]) S. L. Kiperman, op. cit., p. 158.
[2]) M. Boudart, op.cit.

identică cu ecuația (XLVIII, 3—1) verificată de experiență dacă $\frac{k_a}{b_{C_6H_6}} = k$, k_a fiind constanta cinetică a adsorbției. De menționat că ecuația (XLVIII, 3—1) este incompatibilă cu ipoteza potrivit căreia a doua treaptă din secvența (XLVIII, 3—2) ar fi determinantă de viteză. Pentru completarea analizei cinetice și confirmarea rezultatelor obținute, sînt necesare investigații suplimentare constînd din:

a) măsurători ale vitezelor de adsorbție a ciclohexanului și de desorbție ale benzenului și hidrogenului pe același catalizator și în aceleași condiții, și compararea acestora cu viteza de reacție (eventuala apropiere dintre valorile vitezelor de adsorbție a ciclohexanului și de reacție constituie confirmarea mecanismului propus);

b) măsurători de adsorbție ale ciclohexanului, benzenului și hidrogenului pentru a stabili care dintre acești compuși se adsoarbe mai puternic;

c) măsurători ale vitezei unei reacții de schimb izotopic și compararea vitezelor obținute cu valorile vitezei reacției studiate.

Pentru valorificarea măsurătorilor din ultima categorie trebuie avut în vedere că *stadiul comun al unor procese diferite nu poate fi limitativ în procesul mai lent.* Astfel, dacă dehidrogenarea ciclohexanului este mai lentă decît schimbul izotopic hidrogen-deuteriu, ambele procese avînd loc pe același catalizator și în condiții similare, stadiile comune constînd din desorbția și difuzia hidrogenului nu pot fi limitative pentru dehidrogenarea ciclohexanului.

Întrucît măsurătorile de schimb izotopic în ciclohexan sau benzen trebuie să decurgă prin intermediul adsorbției ciclohexanului sau desorbției benzenului, compararea vitezelor de schimb cu viteza de reacție permite să se stabilească rolul adsorbției ciclohexanului sau desorbției benzenului în desfășurarea procesului analizat.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XLIX

CINETICA REACȚIILOR CATALITICE ÎN STRAT ADSORBIT REAL

După cum am arătat în capitolul XXXV, condițiile Langmuir ce definesc adsorbția în strat ideal nu sînt respectate de către sistemele reale caracterizate prin neomogenitate și interacții laterale între corpusculele adsorbite. De aceea, în vederea unei descrieri cinetice adecvate a reacțiilor catalitice, se impune o analiză a modificărilor pe care le suferă ecuațiile stabilite în capitolul XLVIII, prin luarea în considerație a faptului că reacția chimică are loc cu participarea unor reactanți adsorbiți în strat real (cu neomogenitate și interacții laterale).

1. CINETICA REACȚIILOR CATALITICE PE SUPRAFEȚE NEOMOGENE

Cel mai important factor de modificare a cineticii de tip Langmuir, apreciind după volumul cercetării experimentale și teoretice, este neomogenitatea suprafeței.

Pentru stabilirea unei ecuații cinetice, cu un oarecare grad de generalitate, a reacțiilor catalitice pe suprafețe neomogene, să reluăm secvența (XLVIII, 1—35). Dacă suprafața este neomogenă, urmează că legea de viteză (XLVIII, 1—36) se aplică, nu pentru întreaga suprafață, ci pe o porțiune a suprafeței căreia îi corespunde fracțiunea elementară ds a centrilor superficiali pe care cinetica este considerată de tip Langmuir. În asemenea condiții, viteza de reacție dr corespunzătoare fracțiunii ds a centrilor superficiali va fi dată de relația[1]) :

$$dr = \frac{\vec{k}_I \vec{k}_{II} P_{A_1} P_{A_2} - \overleftarrow{k}_I \overleftarrow{k}_{II} P_{B_1} P_{B_2}}{\vec{k}_I P_{A_1} + \overleftarrow{k}_{II} P_{B_2} + \vec{k}_{II} P_{A_2} + \overleftarrow{k}_I P_{B_1}} ds. \qquad \text{(XLIX,1—1)}$$

Presupunînd, pentru concretizare, că primul stadiu este exoterm, căldura de reacție fiind egală cu Q_I, și că suprafața este uniform neomogenă în raport cu aceasta, aplicînd o formulă de tip (11) din Apendice XV, obținem :

$$Q_I = Q_I^0 - Cs. \qquad \text{(XLIX, 1—2)}$$

Pentru exprimarea legăturii dintre căldura de reacție Q_I și energia de activare E_I, vom aplica o relație de tip Polanyi, adică :

$$\vec{E}_I = E_I^0 - \alpha Q_I. \qquad \text{(XLIX, 1—3)}$$

---

[1]) M. Boudart, „Kinetics of Chemical Processes", Englewood Cliffs. 1968, p. 190.

Cum,

$$\overleftarrow{E}_I - \overrightarrow{E}_I = Q_I,$$

ținînd seama de (XLIX, 1—3), se obține :

$$\overleftarrow{E}_I = (E_I^0 + (1-\alpha)Q_I, \qquad \text{(XLIX, 1—4)}$$

Aplicînd acum ecuația lui Arrhenius și luînd în considerare relația (XLIX, 1—2), expresiile (XLIX, 1—3) și (XLIX, 1—4) se transcriu respectiv în formele :

$$\overrightarrow{k}_I = \overrightarrow{k}_I^0 \, e^{-\alpha\chi s}, \qquad \text{(XLIX, 1—5)}$$

$$\overleftarrow{k}_I = \overleftarrow{k}_I^0 \, e^{(1-\alpha)\chi s}, \qquad \text{(XLIX, 1—6)}$$

în care

$$\chi = \frac{C}{RT}, \qquad \text{(XLIX, 1—7)}$$

iar $\overrightarrow{k}_I^0$ și $\overleftarrow{k}_I^0$ reprezintă constantele cinetice corespunzătoare etapelor elementare ale primului stadiu din secvența considerată pentru $s = 0$.

Dacă primul stadiu, de adsorbție, al secvenței considerate este exoterm, este firesc să presupunem că al doilea stadiu, de desorbție, este endoterm. Condiția de uniformneomogenitate a suprafeței se exprimă și în acest caz în forma :

$$Q_{II} = Q_{II}^0 - Cs, \qquad \text{(XLIX, 1—8)}$$

pentru cel de-al doilea stadiu în sens direct, sau

$$-Q_{II} = -Q_{II}^0 + Cs, \qquad \text{(XLIX, 1—9)}$$

pentru același stadiu în sens invers, considerat evident exoterm. Forma (XLIX, 1—9) a condiției de uniformneomogenitate este preferabilă aplicării unei relații de tip Polanyi, pentru procese exoterme, în scopul introducerii variabilei de neomogenitate în expresia energiei de activare. Obținem astfel :

$$E_{II} = E_{II}^0 - \alpha(-Q_{II}) \qquad \text{(XLIX, 1—10)}$$

și

$$\overleftarrow{k}_{II} = \overleftarrow{k}_{II}^0 \, e^{-\alpha\chi s}, \qquad \text{(XLIX, 1—11)}$$

$$\overrightarrow{k}_{II} = \overrightarrow{k}_{II}^0 \, e^{(1-\alpha)\chi s}. \qquad \text{(XLIX, 1—12)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru integrarea ecuației (XLIX, 1—1), vom trece de la variabila s la variabila u, definită prin relația:

$$u = \frac{\overleftarrow{k}_{\mathrm{I}} P_{\mathrm{B}_1} + \overrightarrow{k}_{\mathrm{II}} P_{\mathrm{A}_2}}{\overrightarrow{k}_{\mathrm{I}} P_{\mathrm{A}_1} + \overleftarrow{k}_{\mathrm{II}} P_{\mathrm{B}_2}}. \qquad \text{(XLIX, 1—13)}$$

Pe baza aproximației de staționaritate în forma $r_{\mathrm{I}} = \overrightarrow{r}_{\mathrm{I}} - \overleftarrow{r}_{\mathrm{I}} = r_{\mathrm{II}} = \overrightarrow{r}_{\mathrm{II}} - \overleftarrow{r}_{\mathrm{II}}$, se poate vedea cu ușurință că variabila u reprezintă de fapt raportul $\frac{\theta_0}{\theta_1}$ dintre fracțiunile de centri superficiali liberi și ocupați. Relația (XLIX, 1—13), transformată cu ajutorul expresiilor (XLIX, 1—5), (XLIX, 1—6), (XLIX, 1—11) și (XLIX, 1—12), conduce la următoarea legătură dintre variabilele s și u:

$$s = \frac{1}{\chi} \ln \frac{u}{u_0}, \qquad \text{(XLIX, 1—14)}$$

unde u_0 este valoarea lui u pentru $s = 0$.

Operînd în (XLIX, 1—1) împărțirea cu $\overrightarrow{k}_{\mathrm{I}} P_{\mathrm{A}_1} + \overleftarrow{k}_{\mathrm{II}} P_{\mathrm{B}_2}$ și ținînd seama de (XLIX, 1—13), se obține:

$$\mathrm{d}r = \frac{\overrightarrow{k}_{\mathrm{I}} \overrightarrow{k}_{\mathrm{II}} P_{\mathrm{A}_1} P_{\mathrm{A}_2} - \overleftarrow{k}_{\mathrm{I}} \overleftarrow{k}_{\mathrm{II}} P_{\mathrm{B}_1} P_{\mathrm{B}_2}}{\overrightarrow{k}_{\mathrm{I}} P_{\mathrm{A}_1} - \overleftarrow{k}_{\mathrm{II}} P_{\mathrm{B}_2}} \frac{\mathrm{d}s}{1+u}. \qquad \text{(XLIX, 1—15)}$$

Introducînd forma diferențială a relației (XLIX, 1—14),

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{\chi} \frac{\mathrm{d}u}{u} \qquad \text{(XLIX, 1—16)}$$

și relațiile (XLIX, 1—5), (XLIX, 1—6), (XLIX, 1—11) și (XLIX, 1—12) în ecuația diferențială (XLIX, 1—15), se obține următoarea formă a ecuației de viteză:

$$\mathrm{d}r = \frac{1}{\chi} \frac{\overrightarrow{k}_{\mathrm{I}}^0 \overrightarrow{k}_{\mathrm{II}}^0 P_{\mathrm{A}_1} P_{\mathrm{A}_2} - \overleftarrow{k}_{\mathrm{I}}^0 \overleftarrow{k}_{\mathrm{II}}^0 P_{\mathrm{B}_1} P_{\mathrm{B}_2}}{(\overrightarrow{k}_{\mathrm{I}}^0 P_{\mathrm{A}_1} + \overleftarrow{k}_{\mathrm{II}}^0 P_{\mathrm{B}_2})^{\alpha} (\overleftarrow{k}_{\mathrm{I}}^0 P_{\mathrm{B}_1} + \overrightarrow{k}_{\mathrm{II}}^0 P_{\mathrm{A}_2})^{1-\alpha}} \frac{u^{-\alpha}}{1+u} \mathrm{d}u.$$

(XLIX, 1—17)

Prin integrarea acestei ecuații diferențiale între limitele u_0 și $u = u_0 \mathrm{e}^{\chi s}$, se obține ecuația de viteză căutată. Avînd în vedere că, pentru $u = u_0$, căldura de adsorbție are cea mai mare valoare și fracțiunea corespunzătoare a centrilor superficiali liberi este foarte mică, iar pe de altă parte, pentru

suprafețe cu neomogenitate accentuată, mărimea χ ia valori foarte mari, domeniul de integrare, practic, poate fi considerat cuprins între 0 și ∞. În asemenea condiții, întrucît[1]):

$$\int_0^\infty \frac{u^{-\alpha}}{1+u}\,du = \frac{\pi}{\sin \alpha\pi}, \qquad \text{(XLIX, 1—18)}$$

din (XLIX, 1—17) se obține[2]):

$$r = \frac{1}{\chi}\,\frac{\pi}{\sin\alpha\pi}\,\frac{\vec{k}_I^0\,\vec{k}_{II}^0\,P_{A_1}P_{A_2} - \overleftarrow{k}_I^0\,\overleftarrow{k}_{II}^0\,P_{B_1}P_{B_2}}{(\vec{k}_I^0\,P_{A_1} + \overleftarrow{k}_{II}^0\,P_{B_2})^{\alpha}\,(\overleftarrow{k}_I^0\,P_{B_1} + \vec{k}_{II}^0\,P_{A_2})^{1-\alpha}}\,. \qquad \text{(XLIX, 1—19)}$$

Rezultatul obținut poate fi generalizat pentru desfășurarea secvenței (XLVIII, 1—37) pe o suprafață neomogenă. În asemenea condiții, viteza de reacție este dată de relația (XLIX, 1—19), în care mărimile P_{A_1}, P_{A_2}, P_{B_1}, P_{B_2} sînt produse de forma (XLVIII, 1—38).

Ecuația (XLIX, 1—19) își menține forma și pentru o distribuție exponențială de neomogenitate a suprafeței, constanta α avînd în asemenea condiții o altă semnificație[3]). Se poate de asemenea arăta că în cazul valorilor extreme ale acoperirii suprafeței, ecuația (XLIX, 1—19) conduce la forme similare cu cele ce se obțin de la ecuația (XLVIII, 1—36) pentru viteza de reacție pe suprafețe omogene, în aceleași condiții[3]). Termenul de „similar" este utilizat pentru a desemna ecuații de aceeași formă, dar cu semnificații deosebite pentru diferitele constante pe care le conțin.

Ecuația (XLIX, 1—19) a fost stabilită fără nici o ipoteză referitoare la etapa limitativă. Se poate arăta că noțiunea de etapă limitativă își menține semnificația și pentru secvențele bistadiale ce au loc pe suprafețe neomogene. Într-adevăr, considerînd două etape directe ale secvenței (XLVIII, 1—35), raportul vitezelor acestora este dat de relația:

$$\frac{\vec{r}_I}{\vec{r}_{II}} = \frac{\vec{k}_I\theta_0 P_{A_1}}{\vec{k}_{II}\theta_1 P_{A_2}} \qquad \text{(XLIX, 1—20)}$$

sau, ținînd seama de semnificația variabilei u,

$$\frac{\vec{r}_I}{\vec{r}_{II}} = u\,\frac{\vec{k}_I}{\vec{k}_{II}}\,\frac{P_{A_1}}{P_{A_2}}. \qquad \text{(XLIX, 1—21)}$$

---

[1]) V. I. Smirnov, „Curs de matematici superioare", vol. III, partea a II-a, traducere din l. rusă, București, 1955, p. 267.

[2]) M. I. Temkin, *Zhur. fiz.Khim.*, 31, 3 (1957).

[3]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 226.

Avînd în vedere relațiile (XLIX, 1—5), (XLIX, 1—6), (XLIX, 1—11) — (XLIX, 1—13), rezultă clar că mărimea $\frac{\vec{k}_I}{\vec{k}_{II}}$ nu depinde de variabila s, așa încît, dacă se consideră, pentru exemplificare, inegalitatea $\vec{r}_I > \vec{r}_{II}$, aceasta se menține pentru toate tipurile de centri superficiali[1]).

Pornind de la ecuația (XLIX, 1—1), să considerăm mărimea $\mathcal{N}_s = \frac{dr}{ds}$ care, ținînd seama de semnificația variabilei s, precum și de relația de definiție a vitezei de reacție (XLVII, 1—1), suprafața fiind înlocuită cu numărul total de moli centri superficiali, are semnificația unui număr local de molecule ce se transformă în unitatea de timp pe centru activ („turnover number" sau activitate specifică). Condiția de maxim a funcției $\mathcal{N}_s = \mathcal{N}(s)$, ținînd seama de relațiile (XLIX, 1—5), (XLIX, 1—6), (XLIX, 1—11) și (XLIX, 1—12), conduce la :

$$\frac{\vec{k}_I^0 P_{A_1} + \overleftarrow{k}_{II}^0 P_{B_2}}{\vec{k}_{II}^0 P_{A_2} + \overleftarrow{k}_I^0 P_{B_1}} = e^{\chi s} \qquad \text{(XLIX, 1—22)}$$

sau, avînd în vedere că $u = u_0\, e^{\chi s}$, precum și relația (XLIX, 1—13), se obține $u = 1$. Activitatea specifică este deci maximă pentru acei centri superficiali care mijlocesc transformarea catalitică la valori ale gradului de acoperire egale cu $1/2$ [1,2]. Acest rezultat reprezintă justificarea cinetică a principiului lui Sabatier, potrivit căruia interacția superficială trebuie să fie suficient de puternică pentru a asigura participarea catalizatorului și suficient de slabă pentru ca intermediarul format să se poată transforma în continuare.

Schema bistadială (XLVIII, 1—37) cu $A_1^1 = N_2$, A_2^1, A_2^2, $A_2^3 = H_2$, $B_1 = 0$, $B_2^1 = B_2^2 = NH_3$, $*I = *N_2$, și primul stadiu considerat limitativ, ia forma particulară a sintezei amoniacului[1,3])

$$\left.\begin{aligned} N_2 + * &\rightarrow *N_2 \qquad I \\ *N_2 + 3H_2 &\leftrightarrow 2NH_3 + * \; II \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XLIX, 1—23)}$$

Secvența (XLIX, 1—23) reprezintă, de fapt, rezultatul reducerii unei scheme polistadiale la o schemă bistadială, potrivit rezultatelor prezentate în capitolul anterior, și este susținută de următoarele date experimentale :

---

[1]) M. Boudart, *AIChE Journal*, **18**, 465 (1972).
R. Madix, *Chem.Eng.Sci.*, **23**, 805 (1968).

[2]) M. Boudart, „Heterogeneous Catalysis", în „Physical Chemistry. An Advanced Treatise", ed. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, New York, San Francisco, London, 1975, p. 385, 386.

[3]) S. L. Kiperman, op. cit., p. 214—216, 228.

a) în domeniul temperaturilor la care are loc reacția, adsorbția hidrogenului pe catalizatorul de fier este neglijabilă, iar adsorbția azotului pe același catalizator decurge cu viteză comparabilă cu viteza de sinteză;

b) viteza schimbului izotopic a hidrogenului cu deuteriu pe metale este mult mai mare decît viteza reacției de schimb izotopic a azotului,

$$N^{14}N^{14} + N^{15}N^{15} \rightarrow 2N^{14}N^{15}$$

comparabilă pe catalizatori de fier cu viteza de sinteză în aceleași condiții.

Ecuația (XLIX, 1—19) pentru secvența (XLIX, 1—23) fără etapă limitativă ia forma:

$$r = \frac{\pi}{\chi \sin \alpha\pi} \frac{\vec{k}_I^0 \vec{k}_{II}^0 P_{N_2} P_{H_2}^3 - \overleftarrow{k}_I^0 \overleftarrow{k}_{II}^0 P_{NH_3}^2}{(\vec{k}_I^0 P_{N_2} + \overleftarrow{k}_{II}^0 P_{NH_3}^2)^\alpha (\overleftarrow{k}_I^0 + \vec{k}_{II}^0 P_{H_2}^3)^{1-\alpha}}$$

sau, comasînd constantele,

$$r = \frac{\vec{k}' P_{N_2} P_{H_2}^3 - \overleftarrow{k}' P_{NH_3}^2}{(\vec{k}_I^0 P_{N_2} + \overleftarrow{k}_{II}^0 P_{NH_3}^2)^\alpha (\overleftarrow{k}_I^0 + \vec{k}_{II}^0 P_{H_2}^3)^{1-\alpha}}. \quad \text{(XLIX, 1—24)}$$

Ținînd seama că prima etapă a secvenței (XLIX, 1—23) este limitativă, adică $\vec{k}_I^0 P_{N_2} \ll \overleftarrow{k}_{II}^0 P_{NH_3}^2$ și $\overleftarrow{k}_I^0 \ll \vec{k}_{II}^0 P_{H_2}^3$, ecuația (XLIX, 1—24) ia forma

$$r = \vec{k} P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}\right)^\alpha - \overleftarrow{k} \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}\right)^{1-\alpha}. \quad \text{(XLIX, 1—25)}$$

S-a obținut astfel cunoscuta ecuație a lui Temkin-Pîjev[1]), prima aplicație practică a teoriei cinetice a reacțiilor catalitice pe suprafețe neomogene. Neglijarea contribuției reacției inverse conduce, pentru $\alpha = 1/2$, la ecuația de viteză simplă[1]):

$$r = \vec{k} P_{N_2} \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}, \quad \text{(XLIX, 1—26)}$$

verificată de experiență[2]). Aceeași ecuație poate fi obținută dacă se consideră că, în primul stadiu, chemosorbția azotului este atomică adică, dacă primul stadiu are forma[3]):

$$2^* + N_2 \xrightarrow{\vec{k}_I} 2\,{}^*N$$

---

[1]) M. I. Temkin, Y. M. Pîjev, *Zhur.fiz.Khim.*, **13**, 851 (1939), citat în S. L. Kiperman, op.cit., p. 170.
P. G. Ashmore, op.cit., p. 295.

[2]) M. I. Temkin, S. L. Kiperman, *Zhur.fiz.Khim.*, **21**, 927 (1947).

[3]) M. Boudart, *AIChE Journal*, **18**, 476 (1972).

2. CINETICA REACȚIILOR CATALITICE CU LUAREA ÎN CONSIDERARE A INTERACȚIILOR LATERALE

Potențialul chimic al unui corp dintr-un amestec de corpuri adsorbite ce interacționează la valori mici și moderate ale gradului de acoperire este dat de expresia[1]):

$$\mu_j = \mu_j^0 + R\,T \ln \theta_j + RT \sum_k A_{jk}\,\theta_k \qquad \text{(XLIX, 2—1)}$$

în care A, de forma (XXXVII, 3—34), redă interacția dintre speciile adsorbite j și k cu $\varphi(r) = \varphi(r_{jk})$, iar restul mărimilor au semnificații cunoscute. O expresie similară este valabilă și pentru potențialul chimic al complexului activat

$$\mu_c = \mu_c^0 + RT \ln \theta_c + RT \sum_k A_{ck}\,\theta_k. \qquad \text{(XLIX, 2—2)}$$

Aplicarea teoriei stărilor de tranziție pentru o reacție de forma:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_j A_j + \ldots + \gamma_1 B_1 + \gamma_2 B_2 + \ldots + \gamma_j B_j \rightleftarrows {}^{*}M \rightarrow \text{Produși} \qquad \text{(XLIX, 2—3)}$$

în care corpurile A_j reacționează în fază adsorbită, iar corpurile B_j în fază gazoasă, cu luarea în considerare a echilibrului ce se instituie între complexul activat și reactanți, conduce la ecuația generală de viteză:

$$r = k_i e^{-\sum_k A_{ck}\theta_k + \sum_j \nu_j A_{jk}\theta_k}\, \theta_{A_1}^{\nu_1}\, \theta_{A_2}^{\nu_2} \ldots \theta_{A_j}^{\nu_j} \ldots P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \ldots P_{B_j}^{\gamma_j} \ldots \qquad \text{(XLIX, 2—4)}$$

unde prin indicele i la constanta cinetică s-a specificat faptul că aceasta corespunde luării în considerare a interacțiilor superficiale, indicele de sumare j se referă la toți reactanții adsorbiți, iar indicele de sumare k la toate speciile moleculare adsorbite, inclusiv otrăvurile.

Ecuația (XLIX, 2—4) nu descrie numai viteza reacțiilor catalitice, ci și viteza de adsorbție și desorbție. Într-adevăr, pentru aceste fenomene, ecuația (XLIX, 2—4) ia formele particulare:

$$r_a = k_i^a P\, e^{-A_{c1}\theta} \qquad \text{(XLIX, 2—5)}$$

ecuație de tip R.Z.E., în care A_{c_1} se referă la interacția dintre corpusculele adsorbite și complecșii activați, iar

$$r_d = k_i^d\, \theta\, e^{(A_{11} - A_{c1})\theta}. \qquad \text{(XLIX, 2—6)}$$

---

[1]) M. I. Temkin, *Zhur. fiz. Khim.*, 15, 296 (1941), citat în S. L. Kiperman, op.cit., p. 252.

Pentru sinteza amoniacului, cu ajutorul unor ecuații de forma (XLIX, 2—4) se obține :

$$r = k_i^a P_{N_2} e^{-A_{CN}\theta} - k_i^d \theta e^{(A_{NN}-A_{CN})\theta}, \qquad \text{(XLIX, 2—7)}$$

în care θ are forma (XXXVII, 3—34) fără termenul în $\ln\theta$, date fiind acoperirile mici și mijlocii cu care se operează. Dependența liniară a celui de al doilea termen din (XLIX, 2—7) de θ poate fi neglijată față de cea exponențială prin includerea factorului θ în constanta preexponențială. Cu aceste simplificări, ecuația (XLIX, 2—7) se retranscrie după cum urmează :

$$r = \overset{*}{k}{}_i^a P_{N_2} p_{N_2}^{-\frac{A_{CN}}{A_{NN}}} - \overset{*}{k}{}_i^d p_{N_2}^{\left(1-\frac{A_{CN}}{A_{NN}}\right)}. \qquad \text{(XLIX, 2—8)}$$

Ecuația (XLIX, 2—8) cu notația :

$$\frac{A_{CN}}{A_{NN}} = \alpha$$

și cu presiunea de echilibru a azotului, p_{N_2}, dedusă din condiția echilibrului adsorbtivo-chimic,

$$\frac{P_{NH_3}^2}{p_{N_2} P_{H_2}^3} = K, \qquad \text{(XLIX, 2—9)}$$

conduce în final la o ecuație de tip (XLIX, 1—25), dar care conține constante cu semnificații diferite.

Alți doi factori de mai mică importanță în raport cu neomogenitatea suprafeței și interacțiile laterale, responsabili de abaterile de la cinetica langmuiriană, sînt :

— modificarea numărului de centri activi concepuți ca radicali sau atomi superficiali[1]) (de exemplu, în cazul hidrogenării etilenei, numărul centrilor activi $*H$ poate să se micșoreze în urma reacției acestora cu radicalii etil adsorbiți $*C_2H_5$) ;

— modificarea stării staționare a catalizatorului în urma desfășurării reacției, fenomen studiat amănunțit în cazul catalizatorilor oxidici ce mijlocesc reacții de oxidare cu oxigen gazos [2]).

Acești doi factori nu pot înlocui reprezentările referitoare la neomogenitatea suprafeței și interacțiile laterale în cinetica reacțiilor catalitice eterogene, luarea lor în considerare fiind necesară doar pentru eventuala rafinare a ecuațiilor cinetice în scopul redării adecvate a datelor experimentale.

---

[1]) H. A. Tylor, A. Thon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4169 (1952).
A. Thon, H. A. Taylor, ibidem, **75**, 2747 (1953).

[2]) G. K. Boreskov, *Zhur.fiz.Khim.*, **32**, 2739 (1958) ; **33**, 1969 (1959) ; *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.*, **127**, 511 (1959).

3. EFECTUL DE COMPENSARE ÎN CINETICA REACȚIILOR CATALITICE ETEROGENE

Efectul de compensare constînd într-o relație ce poate fi pusă în evidență pe cale experimentală, între factorul preexponențial al constantei cinetice și energia (aparentă) de activare avînd forma generală [1]:

$$A = A' f(\overset{*}{E}), \qquad \text{(XLIX, 3–1)}$$

se manifestă în cazul parametrilor cinetici ai reacțiilor catalitice eterogene, pentru grupuri de reacții înrudite pe același catalizator sau pentru aceeași reacție pe catalizatori asemănători în care se modifică un parametru (compoziția, temperatura de tratament termic etc.).

Acest efect a fost pus în evidență pentru prima oară de către Constable, cu ocazia studiului cinetic al dehidrogenării alcoolului etilic pe catalizatori de cupru obținuți prin reducerea CuO la diferite temperaturi[2]). Cercetări ulterioare au arătat că efectul de compensare este mai general, fiind pus în evidență și la alte sisteme catalitice. În figura XLIX —1 se

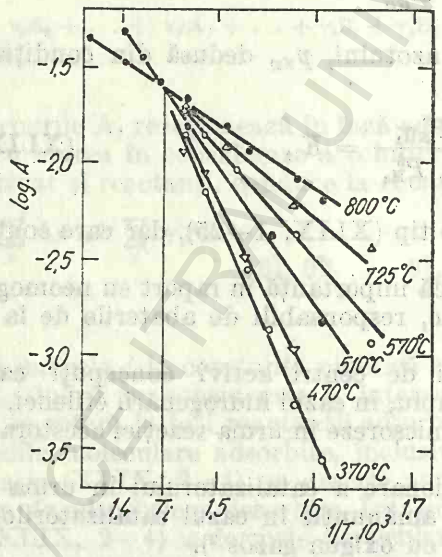


Fig. XLIX — 1. — Drepte Arrhenius pentru reacția $HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$ pe catalizatori $MgCO_3/MgO$ calcinați la diferite temperaturi.

redau diferitele drepte Arrhenius pentru descompunerea acidului formic pe catalizatori $MgCO_3/MgO$ supuși la diferite tratamente termice[3]). Intersecția dreptelor și, ca atare, existența unei temperaturi izocinetice, arată clar existența unui efect de compensare.

Una dintre interpretările efectului de compensare se bazează pe ideea neomogenității suprafeței. Să presupunem că centrii activi sînt carac-

[1]) S. L. KIPERMAN, op.cit., p. 314.
[2]) F. H. CONSTABLE, *Proc.Roy.Soc.*, (*London*), **A 108**, 355 (1923).
[3]) E. CREMER, *Adv.Catalysis*, **7**, 75 (1955).

terizați de o distribuție de tip Maxwell-Boltzmann, corespunzătoare temperaturii de prelucrare θ, înghețate. În asemenea condiții, numărul de centri activi, dn, cu energii de formare pro mol cuprinse între E_a și $E_a + dE_a$, este dat de relația[1]):

$$dn = C\, e^{-\frac{E_a}{R\theta}}\, dE_a. \qquad \text{(XLIX, 3—2)}$$

Pe de altă parte, pe baza relației (XLVIII, 2—12) se obține:

$$\overset{*}{E} = E_{om} - \Delta\overset{*}{H}_{ads}. \qquad \text{(XLIX, 3—3)}$$

Cremer și Flügge au presupus că între energia E_a și căldura de adsorbție a complexului activat, $\Delta\overset{*}{H}_{ads}$, există relația liniară[2]):

$$\Delta\overset{*}{H}_{ads} = \beta E_a + \gamma. \qquad \text{(XLIX, 3—4)}$$

Ținînd seama de (XLIX, 3—3) și (XLIX, 3—4) și introducînd notația $\beta R\theta = a$, distribuția (XLIX, 3—2) devine:

$$dn = C'\, e^{\frac{\overset{*}{E}}{a}}\, d\overset{*}{E}. \qquad \text{(XLIX, 3—5)}$$

Presupunînd că energia aparentă de activare variază între o valoare minimă E_{min} și una maximă E_{max}, constanta cinetică globală are forma:

$$k = \int_{\overset{*}{E}_{min}}^{\overset{*}{E}_{max}} A\, e^{-\frac{\overset{*}{E}}{RT}}\, dn. \qquad \text{(XLIX, 3—6)}$$

Introducînd distribuția (XLIX, 3—5) și operînd integrarea, rezultă:

$$k = \frac{C'A}{g}\left(e^{-gE_{min}} - e^{-gE_{max}}\right), \qquad \text{(XLIX, 3—7)}$$

unde

$$g = \frac{1}{RT} - \frac{1}{a}. \qquad \text{(XLIX, 3—8)}$$

Presupunînd o distribuție largă a energiilor de activare, $e^{-g\overset{*}{E}_{max}} \to 0$, așa încît

$$k = \frac{C'A}{g}\, e^{-gE}, \qquad \text{(XLIX, 3—9)}$$

[1]) E. Cremer, G. M. Schwab, *Z.phys.Chem.*, A **144**, 243,(1929).
[2]) E. Cremer, S. Flügge, ibidem, B **41**, 453 (1938).

unde $E = \overset{*}{E}_{min}$. Avînd în vedere relația (XLIX, 3—8), din (XLIX, 3—9) se obține:

$$k = \frac{C'A}{g} e^{\frac{E}{a}} e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(XLIX, 3—10)}$$

astfel încît pentru coeficientul preexponențial al constantelor k, A_k, se găsește:

$$A_k = \frac{C'A}{g} e^{\frac{E}{a}}$$

sau

$$\ln A_k = \text{const} + \frac{E}{a}, \qquad \text{(XLIX, 3—11)}$$

expresie caracteristică efectului de compensare cunoscută în cataliza eterogenă ca legea lui Constable.

Dintre alte interpretări ale efectului de compensare[1]), menționăm unele în care acest efect este tratat din punctul de vedere al teoriei electronice a catalizei pe semiconductori. Astfel, pentru semiconductorii cu impurități, Kuznețov a arătat că atît factorul preexponențial, cît și energia de activare a reacțiilor pe care aceste corpuri le mijlocesc, depind de concentrația impurității, așa încît aceste mărimi se compensează într-o măsură importantă [2]). Potrivit rezultatelor lui Peșev și Bliznakov [3]), în cazul catalizatorilor semiconductori în stări de dispersie înaintată, cu dimensiuni liniare L ale granulelor apropiate de lungimea de ecranare (grosimea stratului superficial cu sarcină spațială), atît energia de activare, cît și factorul preexponențial sînt funcții de L, fapt care generează un efect de compensare.

Nu este lipsită de interes o mențiune privind existența unui efect de compensare al conductibilității electrice a catalizatorilor semiconductori ce se manifestă în paralel cu efectul de compensare propriu-zis. Acesta este cunoscut ca efect Meyer-Neldel[4]) și se exprimă cu ajutorul relației

$$\ln \sigma_0 = a' + b u, \qquad \text{(XLIX, 3—12)}$$

σ_0 și u fiind factorul preexponențial și energia de activare a conductibilității, iar a' și b fiind constante. Teoria electronică a catalizei prevede că temperaturile izocinetice ale conductibilității și constantelor cinetice

---

[1]) S. Z. Roghinski, I. L. Hait, *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.*, **130**, 366 (1960).
V. P. Lebedev, *Problemt kinetiki i Kataliza*, **10**, 204 (1960).
G. I. Lihtenștein, *Kinetika i Kataliz*, **4**, 35 (1963).

[2]) V. S. Kuznețov, *Kinetika i Kataliz*, **5**, 277 (1964).

[3]) O. Peșev, *Zhur.fiz.Khim.*, **44**, 370 (1970); *Izvesti Bolgarskoi Akad.Nauk otd.him. nauk*, **1**, 149 (1968).
O. Peșev, G.M. Bliznakov, *J.Catalysis*, **7**, 18 (1967).

[4]) W. Meyer, H. Neldel, *Phys.Z.* **38**, 1014 (1937).

pentru același catalizator trebuie să fie egale[1]). De asemenea, potrivit teoriei electronice, constanta b din ecuația (XLIX, 3—12) este egală cu constanta $1/a$ din ecuația (XLIX, 3—11)[1]). Experiența confirmă prevederile teoriei. Într-adevăr, pentru oxidul de zinc, $b = 0{,}29$ mol/kcal[2]), iar pentru descompunerea metanolului mijlocită de acest compus, $1/a = 0{,}35$ mol/kcal[3]). Avînd în vedere erorile experimentale inerente unor astfel de măsurători, concordanța poate fi apreciată ca satisfăcătoare.

În încheierea acestor numeroase considerații referitoare la efectul de compensare, atragem atenția asupra posibilităților de evidențiere a unor efecte aparente de compensare. Într-adevăr, dacă eroarea în determinarea energiei de activare este egală cu ΔE (pentru concretizare, vom considera că $\Delta E > 0$), atunci pe baza ecuației lui Arrhenius se obține:

$$\log A = \frac{E + \Delta E}{RT} + \log k,$$

adică pentru aceeași valoare a constantei k, datorită creșterii energiei de activare se obține o valoare mărită și pentru factorul preexponențial. Efectul de compensare observat în acest caz este aparent și se datorește erorilor în determinarea parametrilor cinetici.

---

[1]) T. Volkenstein, „Fiziko-himia poverhnosti poluprovodnikov", Moskva, 1973, p. 328.
[2]) W. Meyer, H. Neldel, Phys Z., 38, 1014 (1937).
[3]) G. M. Schwab, *Z.phys.Chem.*, A 144, 243 (1929).
A. B. Șehter, I. S. Moșkovskii, *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.*, 72, 339 (1950).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Capitolul L

REACȚIILE CATALITICE ETEROGENE CA REACȚII COMPLEXE

După cum am arătat, reacțiile catalitice eterogene pot fi descrise din punct de vedere cinetic pe baza principiilor generale ale cineticii chimice deja prezentate. Analiza cinetică a acestor procese necesită însă unele elemente suplimentare privind cinetica reacțiilor complexe, avînd și acestea valabilitate generală, care se dovedesc deosebit de utile în cercetările moderne de cataliză eterogenă[1]). Vom începe prin definirea unor noțiuni cu care se operează în mod curent în cinetica reacțiilor catalitice [2]).

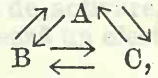
Stadiu elementar — grup de două etape elementare opuse.

Reacție singulară (*unitară*) — o reacție a cărei desfășurare poate fi caracterizată printr-un singur parametru, avansarea reacției.

Secvență de reacții — succesiune de etape sau stadii elementare redate prin ecuații stoechiometrice a căror însumare conduce la ecuația stoechiometrică a unei reacții singulare.

Număr stoechiometric — număr cu care trebuie înmulțită ecuația stoechiometrică a unei etape elementare sau a unui stadiu elementar, pentru ca prin însumare cu ecuațiile stoechiometrice ale celorlalte stadii elementare (înmulțite cu alte numere), să rezulte ecuația stoechiometrică a unei reacții singulare [3]).

Rețele de reacții — ansamblu de reacții succesive și paralele prin care un sistem chimic ajunge la echilibru. Exemplu de rețea



cu A = 1-butenă, B = *cis*-2-butenă, C = *trans*-2-butenă.

1. REACȚII SINGULARE

Să presupunem că reacția singulară:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots \underset{\overleftarrow{k}}{\overrightarrow{k}} \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_i' A_i' + \ldots \quad (L,\ 1-1)$$

---

[1]) S. L. Kiperman, „Gheteroghennii i gomoghennii kataliz", Alma Ata, 1976, p. 3.

[2]) M. Boudart, „Heterogeneous Catalysis", în „Physical Chemistry. An Advanced Treatise", ed. H. Eyring, D. Hendersson și W. Jost, New York, San Francisco, London, 1975, p. 350, 351.

„Kinetics of Chemical Processes", Englewood Cliffs, N. J., 1968.

[3]) Ecuațiile stoechiometrice ale etapelor elementare nu pot fi scrise oricum cu valori arbitrare ale coeficienților stoechiometrici, ci astfel încît să oglindească fenomenul la scară moleculară. Considerînd, pentru exemplificare, chemosorbția disociativă a azotului, aceasta nu trebuie scrisă în forma :* + $\frac{1}{2}N_2 \rightarrow$ *N, chemosorbția unei jumătăți de moleculă fiind improbabilă la nivel molecular, ci în forma 2 * + $N_2 \rightarrow$ 2 *N, compatibilă cu un act elementar.

are loc prin intermediul a s stadii elementare. Fie ΔG, variația entalpiei libere a reacției, ΔG_i variația aceleiași funcții termodinamice pentru stadiul i iar n_i numărul stoechiometric al stadiului i. Aceste mărimi sînt legate prin relația evidentă [1]):

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{s} n_i \Delta G_i. \qquad \text{(L, 1—2)}$$

O relație analoagă se poate scrie și pentru variația standard a entalpie libere,

$$\Delta G^0 = \sum_{i=1}^{s} n_i \Delta G_i^0 \qquad \text{(L, 1—3)}$$

sau, ținînd seama că $\Delta G^0 = -RT \ln K$ și $\Delta G_i^0 = -RT \ln K_i$, rezultă:

$$K = \prod_{i=1}^{s} K_i^{n_i}, \qquad \text{(L, 1—4)}$$

K și K_i reprezentînd constantele de echilibru ale reacției (L, 1—1) și stadiului i, respectiv. Dacă în secvența ce conduce la reacția (L,1—1) există o etapă limitativă L, celelalte etape fiind echilibrate, atunci $\Delta G_L \neq 0$ și $(\Delta G_i)_{i \neq L} = 0$, așa încît relația (L, 1—2), în asemenea condiții, ia forma particulară:

$$\Delta G = n_L \Delta G_L. \qquad \text{(L, 1—5)}$$

Potrivit unei cunoscute formule din termodinamică, pentru reacția (L, 1—1),

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod_i c_{A_i'}^{\nu_i'}}{\prod_i c_{A_i}^{\nu_i}}, \qquad \text{(L, 1—6)}$$

în care c_{A_i} și $c_{A_i'}$ reprezintă concentrațiile curente ale reactantului A_i și produsului de reacție A_i'. Pentru etapa limitativă L se poate scrie relația analoagă:

$$\Delta G_L = -RT \ln K_L + RT \ln \frac{\prod_i (c_i')_L^{(\nu_i')_L}}{\prod_i (c_i)_L^{(\nu_i)_L}}, \qquad \text{(L, 1—7)}$$

---

[1]) S. L. KIPERMAN, „Vvedenie v kinetiku gheterogh ennih kataliticeskih reakții", Moskva, 1964, p. 14—22, 318—333.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde prin $(c_i)_L$ și $(c'_i)_L$ s-au notat concentrațiile unui reactant și produs de reacție al acestei etape, iar prin $(\nu_i)_L$ și $(\nu'_i)_L$, coeficienții stoechiometrici corespunzători. Întrucît:

$$K_L = \frac{\vec{k}_L}{\overleftarrow{k}_L}, \qquad \text{(L, 1—8)}$$

relația (L, 1—7) poate fi retranscrisă în forma:

$$\Delta G_L = RT \ln \frac{\overleftarrow{k}_L}{\vec{k}_L} \frac{\prod_i (c'_i)_L^{(\nu'_i)_L}}{\prod_i (c_i)_L^{(\nu_i)_L}}. \qquad \text{(L, 1—9)}$$

Avînd în vedere că viteza reacției globale este egală cu viteza etapei limitative, se pot scrie egalitățile:

$$\frac{\overleftarrow{r}}{\vec{r}} = \frac{\overleftarrow{r}_L}{\vec{r}_L} = \frac{\overleftarrow{k}_L \prod_i (c'_i)_L^{(\nu'_i)_L}}{\vec{k}_L \prod_i (c_i)_L^{(\nu_i)_L}}, \qquad \text{(L, 1—10)}$$

astfel încît relația (L, 1—9) ia forma:

$$\Delta G_L = -RT \ln \frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}}. \qquad \text{(L, 1—11)}$$

Pe de altă parte, din (L, 1—6) rezultă:

$$\Delta G = -RT \ln K \frac{\prod_i c_{A_i}^{\nu_i}}{\prod_i c_{A'_i}^{\nu'_i}}. \qquad \text{(L, 1—12)}$$

Pe baza relațiilor (L, 1—5), (L, 1—11) și (L, 1—12), se obține:

$$\frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}} = K^{\frac{1}{\overline{n}_L}} \frac{\prod_i c_{A_i}^{\nu_i}}{\prod_i c_{A'_i}^{\nu'_i}}. \qquad \text{(L, 1—13)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă vitezele $\vec{r}$ și $\overleftarrow{r}$ au, respectiv, formele :

$$\vec{r} = \vec{k}\vec{f}(c_{A_1}, c_{A_2} \dots c_{A_i} \dots c_{A_1'}, c_{A_2'} \dots c_{A_i'} \dots) \quad \text{(L, 1—14)}$$

$$\overleftarrow{r} = \overleftarrow{k}\overleftarrow{f}(c_{A_1}, c_{A_2} \dots c_{A_i} \dots c_{A_1'}, c_{A_2'} \dots c_{A_i'} \dots), \quad \text{(L, 1—15)}$$

relația (L, 1—13) poate fi retranscrisă după cum urmează :

$$\frac{\vec{k}\vec{f}}{\overleftarrow{k}\overleftarrow{f}} = K^{\frac{1}{n_L}} \left(\frac{\prod_i c_{A_i}^{\nu_i}}{\prod_i c_{A_i'}^{\nu_i'}} \right)^{\frac{1}{n_L}}. \quad \text{(L, 1—16)}$$

Pentru ca această egalitate să subziste, este necesar ca termenii constanți $\left(\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \text{ și } K^{\frac{1}{n_L}} \right)$ și variabili $\left[\frac{\vec{f}}{\overleftarrow{f}} \text{ și } \left(\frac{\prod_i c_{A_i}^{\nu_i}}{\prod_i c_{A_i'}^{\nu_i'}} \right)^{\frac{1}{n_L}} \right]$ din cei doi membri ai săi să fie, respectiv, egali. Potrivit primei condiții,

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K^{\frac{1}{n_L}}. \quad \text{(L, 1—17)}$$

Această formulă care leagă constantele cinetice ale reacțiilor opuse (L, 1—1) de constanta de echilibru a fost stabilită de către Horiuti[1]). Boreskov a obținut un rezultat similar [2]) :

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K_M^M, \quad \text{(L, 1—18)}$$

în care mărimea M, denumită molecularitate aparentă a reacției și egală cu inversul numărului stoechiometric al etapei limitative, arată de cîte ori numărul de molecule n_i^* din reactantul A_i care participă la formarea complexului activat este mai mare decît coeficientul stoechiometric al

[1]) J. Horiuti, *Adv.Catalysis*, **9**, 339 (1957).
[2]) G. K. Boreskov, *Zhur.fiz.Khim.*, **19**, 92 (1945); „Kataliz", Novosibirsk, 1971, p. 66.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

aceleiași substanțe $\left(M = \frac{n_i^*}{\nu_i}\right)$. În lumina acestei definiții a molecularității aparente, numărul stoechiometric al etapei limitative n_L capătă semnificația unui număr de molecule din substanța A_j ce se transformă în etapa limitativă care participă la formarea unui complex activat al acestei etape.

Dacă dintre cele s stadii prin care are loc reacția (L,1—1) nici unul nu este limitativ, se poate defini un număr stoechiometric mediu, $\bar{n}$, prin relația [1]:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{s} n_i \Delta G_i}{\sum_{i=1}^{s} \Delta G_i}. \qquad \text{(L, 1—19)}$$

Cu ajutorul numărului stoechiometric mediu, relația (L, 1—16) valabilă pentru secvențe cu etapă limitativă, poate fi generalizată pentru secvențe fără etapă limitativă în forma:

$$\frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}} = \frac{\vec{k}\,\vec{f}}{\overleftarrow{k}\,\overleftarrow{f}} K^{\frac{1}{\bar{n}}} \left(\frac{\prod_i c_{A_i}^{\nu_i}}{\prod_i c_{A_i}^{\nu_i'}} \right)^{\frac{1}{\bar{n}}}. \qquad \text{(L, 1—20)}$$

Formula (L, 1—17) sugerează două procedee experimentale pentru determinarea numărului stoechiometric al etapei limitative bazate pe determinarea constantelor cinetice directă și inversă ale reacției singulare (L,1—1), constanta de echilibru fiind presupusă cunoscută, sau pe determinarea energiilor de activare ale reacțiilor directă $\vec{E}$, și inversă $\overleftarrow{E}$, efectul termic al reacției, ΔH, fiind presupus cunoscut. În cazul celei de-a doua variante, numărul stoechiometric al etapei limitative se obține din formula:

$$\overleftarrow{E} - \vec{E} = \frac{\Delta H}{n_L}. \qquad \text{(L, 1—21)}$$

Un procedeu general pentru determinarea numărului stoechiometric al etapei limitative din măsurători ale vitezei de reacție în apropiere de echilibru și la echilibru a fost propus de Horiuti. Procedeul se bazează pe prelucrarea formulei [2]:

$$\Delta G = -n_L RT \ln \frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}} \qquad \text{(L, 1—22)}$$

---

[1] M. I. Temkin, *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.*, 152, 156 (1963).

[2] S. L. Kiperman, op.cit., p. 347.

M. Boudart, „Heterogeneous Catalysis", în „Physical Chemistry. An Advanced Treatise", ed. H. Eyring, D. Hendersson, W. Jost, New York, San Francisco, London, 1975, p. 354.

E. E. Petersen, „Chemical Reaction Analysis", Englewood Cliffs, New Jersey, 1965, p. 39—46.

ce rezultă din luarea în considerare a relațiilor (L, 1—5), (L, 1—9) și (L, 1—10). Se obțin astfel succesiv:

$$\frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}} = e^{-\frac{\Delta G}{n_L RT}}, \qquad \text{(L, 1—23)}$$

$$\frac{\vec{r} - \overleftarrow{r}}{\vec{r}} = 1 - e^{\frac{\Delta G}{n_L RT}}. \qquad \text{(L, 1—24)}$$

Notînd viteza netă de reacție $\vec{r} - \overleftarrow{r}$ cu r, relația (L, 1—24) ia forma:

$$r = \vec{r}(1 - e^{\frac{\Delta G}{n_L RT}}). \qquad \text{(L, 1—25)}$$

În apropiere de echilibru, $\Delta G \to 0$, și relația (L, 1—25), în asemenea condiții particulare, devine:

$$r = -\frac{\vec{r}}{n_L}\frac{\Delta G}{RT}, \qquad \text{(L, 1—26)}$$

de unde,

$$n_L = -\frac{\vec{r}}{r}\frac{\Delta G}{RT}. \qquad \text{(L, 1—27)}$$

Valoarea numerică a vitezei r rezultă din măsurători ale vitezei de reacție în apropiere de echilibru. Cît privește viteza reacției directe $\vec{r}$, aceasta poate fi determinată prin adăugarea în sistemul aflat în stare de echilibru, a unei mici cantități dintr-un reactant marcat și urmărirea vitezei de consum a acestuia. Astfel, în cazul sintezei amoniacului, se poate urmări viteza de consum a $N^{15}N$ în reacția $N^{15}N + 3\,H_2 \rightleftharpoons NH_3 + N^{15}H_3$. Pentru sinteza amoniacului, valoarea numărului stoechiometric al etapei limitative a fost găsită egală cu unitatea, atît din date de viteză de reacție în apropiere de echilibru[1]), cît și din măsurători ale energiilor de activare pentru reacția directă și inversă[2]). Acest rezultat sugerează ideea potrivit căreia, în secvența desfășurată pe etape elementare propusă pentru această reacție:

(1) $N_2 + 2* \rightarrow 2\ *N$

(2) $H_2 + 2* \leftrightarrow 2\ *H$

(3) $*N + *H \leftrightarrow *NH + *$

---

[1]) C. Bokhoven, M. J. Gorgels, P. Mars, *Trans.Faraday Soc.*, 55, 315 (1959).
[2]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 318—351.

$$(4)\quad *NH + *H \leftrightarrow *NH_2 + *$$

$$(5)\quad *NH_2 + *H \leftrightarrow *NH_3 + *$$

$$(6)\quad *NH_3 \leftrightarrow NH_3 + *,$$

prima este determinantă de viteză. Într-adevăr, pentru realizarea reacției singulare $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$, dacă etapa (2) ar fi limitativă, n_L ar trebui să fie egal cu 3, iar dacă oricare din etapele (3) — (6) ar fi limitativă, n_L ar trebui să fie egal cu 2.

Datele experimentale privind valorile numerelor stoechiometrice ale etapelor limitative constituie deci o importantă sursă de informații privind mecanismul de reacție.

Printre alte aplicații ale numărului stoechiometric pentru etapa limitativă și ale molecularității aparente, menționăm stabilirea formei ecuației cinetice a reacției inverse, dacă se recunoaște ecuația cinetică a reacției directe. Pentru familiarizarea cu detaliile acestor probleme, trimitem pe cititor la excelenta monografie a lui Kiperman[1]).

2. REȚELE DE REACȚII

Aplicarea aproximației de staționaritate implică alegerea numerelor stoechiometrice ale diferitelor etape elementare sau stadii, astfel încît corpurile intermediare active să nu apară în ecuația stoechiometrică a reacției singulare[2]). În unele cazuri, această condiție este satisfăcută pentru diferite seturi de numere stoechiometrice și pentru diferite moduri de alegere a etapelor și stadiilor elementare, astfel încît, în același sistem chimic, pot avea loc mai multe reacții singulare a căror totalitate constituie o *rețea de reacții*. Să considerăm, pentru exemplificare, dehidrogenarea catalitică a butanului la butenă și butadienă, pentru care s-a propus un mecanism bazat pe următoarele cinci stadii[3]):

$$(1)\quad * + C_4H_{10} \rightleftarrows *C_4H_8 + H_2$$

$$(2)\quad *C_4H_8 \rightleftarrows C_4H_8 + *$$

$$(3)\quad *C_4H_8 \rightleftarrows *C_4H_6 + H_2$$

$$(4)\quad *C_4H_6 \rightleftarrows C_4H_6 + *$$

$$(5)\quad C_4H_{10} + * + *C_4H_6 \rightleftarrows 2C_4H_8*$$

---

[1]) S. L. Kiperman, op.cit. p., 318—351.

[2]) M. Emanuel, D. Knorre, „Cinétique chimique", traducere din l. rusă, Moscou, 1975, p. 248—254.

[3]) M. Boudart, op.cit., p. 396.

Prin înmulțirea fiecăreia din aceste ecuații stoechiometrice cu numerele stoechiometrice aferente din coloanele $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(2)}$ și $\Gamma^{(3)}$ ale matricei rectangulare

$$\begin{array}{c|ccc} & \Gamma^{(1)} & \Gamma^{(2)} & \Gamma^{(3)} \\ \hline (1) & 1 & 1 & 0 \\ (2) & 1 & 0 & 2 \\ (3) & 0 & 1 & 0 \\ (4) & 0 & 1 & -1 \\ (5) & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

denumită matrice a numerelor stoechiometrice, se obțin următoarele trei ecuații stoechiometrice ale unor reacții singulare ce corespund seturilor $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(2)}$ și $\Gamma^{(3)}$, respectiv:

$$R_1 \qquad C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$$

$$R_2 \qquad C_4H_{10} = C_4H_6 + 2H_2$$

$$R_3 \qquad C_4H_{10} + C_4H_6 = 2\,C_4H_8$$

Cele trei seturi de numere stoechiometrice $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(2)}$ și $\Gamma^{(3)}$ ce permit obținerea ecuațiilor stoechiometrice R_1, R_2 și R_3 în care nu figurează corpurile intermediare, definesc trei *itinerarii* sau *rute de reacție*. Dintre rutele de reacție imaginabile, interesează rutele independente sau de bază, ce nu decurg unele din altele și care caracterizează variantele independente de desfășurare staționară a reacției. Numărul lor este dat în general de rangul matricei numerelor stoechiometrice. Pentru exemplul considerat, numărul rutelor de bază este egal cu trei. Potrivit regulii lui Horiuti, numărul rutelor de bază B poate fi calculat cu ajutorul formulei[1]:

$$B = S - I, \qquad (L, 2-1)$$

unde S reprezintă numărul de etape intermediare sau stadii, iar I numărul de intermediari independenți. În exemplul considerat, $S = 5$ și $I' = 3$ ($*$, C_4H_6 și C_4H_8), I' fiind numărul total de intermediari. Numărul intermediarilor independenți, I, este dat de rangul matricei coeficienților stoechiometrici ai intermediarilor, coeficienții stoechiometrici fiind considerați pozitivi pentru produși și negativi pentru reactanți. Pentru dehidrogenarea butadienei, această matrice are forma[2]:

$$\begin{array}{c|ccc} & * & *C_4H_6 & *C_4H_8 \\ \hline (1) & -1 & 0 & 0 \\ (2) & 1 & 0 & -1 \\ (3) & 0 & 1 & -1 \\ (4) & 1 & -1 & 0 \\ (5) & -1 & -1 & 2 \end{array}$$

[1] J. Horiuti, T. Nakamura, *Z.phys.Chem.*, (*Frankfurt*), **11**, 358 (1957).

[2] N. F. Stepanov, M. E. Erlîkina, G. G. Filipov, „Metodî lineinoi alghebrî v fiziceskoi himii", Moskva, 1976, p. 317—348.

și rangul egal cu 2. Acest rezultat arată că $I = 2$. Cunoscînd valorile numerelor de stadii S și de intermediari independenți, pe baza formulei lui Horiuti se calculează $B = 3$, cifră egală cu rangul matricei numerelor stoechiometrice.

Cît privește numărul ecuațiilor stoechiometrice independente, Q, acesta este dat de rangul matricei coeficienților stoechiometrici corespunzători reacțiilor R_1, R_2 și R_3.

$$\begin{array}{c|cccc} & C_4H_{10} & C_4H_8 & C_4H_6 & H_2 \\ \hline R_1 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ R_2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ R_3 & -1 & 2 & -1 & 0 \end{array}.$$

Se observă cu ușurință, că, în exemplul considerat, $Q = 2$. Într-adevăr, ecuațiile stoechiometrice ale reacțiilor R_1, R_2 și R_3, nu sînt independente, între ele existînd relația:

$$2R_1 = R_2 + R_3.$$

Dacă $B > Q$, se pot găsi în general $B - Q$ rute de reacție, cărora le corespund ecuații stoechiometrice de forma $0 = 0$. Aceste rute de reacții poartă numele de *rute triviale*. În cazul dehidrogenării butanului, o astfel de rută, după cum se poate verifica cu ușurință, este ruta $\Gamma = \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(3)} - 2\Gamma^{(1)}$.

Pentru sinteza amoniacului, conform secvenței prezentate în paragraful precedent, $S = 6$ și $I = 5$, astfel încît $B = 1$. Sinteza amoniacului se desfășoară deci ca o reacție singulară, caracterizată printr-o singură rută independentă de reacție.

Pe baza celor arătate, ipoteza de staționaritate poate fi generalizată. În acest scop, să reamintim faptul că, pentru numere stoechiometrice egale cu unitatea, în cazul unei secvențe formate din S etape, viteza staționară de reacție, r, este dată de relația:

$$r = \vec{r}_i - \overleftarrow{r}_i, \qquad \text{(L, 2—2)}$$

unde $i = 1, 2, 3, \ldots, S$.

Pentru stadii cu numere stoechiometrice diferite de unitate, relația (L, 2—2) se generalizează în forma:

$$r = \frac{\vec{r}_i - \overleftarrow{r}_i}{n_i}. \qquad \text{(L, 2—3)}$$

Relațiile (L, 2—2) și (L, 2—3) sînt valabile pentru reacții singulare. În legătură cu stadiile acestora, Temkin[1]) introduce noțiunea de număr de parcursuri ale unui stadiu ce se definește ca diferența dintre numerele actelor elementare ale acelui stadiu în sensurile direct și invers. Trecînd

[1]) M. I. Temkin, în „Mehanism i kinetika slojnih kataliticeskih reakții", Moskva, 1970, p. 57—72.

acum la rețelele de reacții, să menționăm că, după Temkin [1,2,3]), o reacție se consideră că a străbătut un parcurs de-a lungul unei rute de reacție dacă numărul de parcursuri ale fiecărui stadiu elementar din rută este egal cu numărul său stoechiometric. Un parcurs singular dintr-o rută de reacție modifică numerele de molecule ale reactanților și produșilor de reacție, în conformitate cu ecuația stoechiometrică a rutei. Viteza unei reacții catalitice de-a lungul unei rute de bază b, $r^{(b)}$, se definește ca numărul de parcursuri de-a lungul rutei pe unitatea de suprafață în unitatea de timp.

Ținînd seama de cele arătate, pentru o rețea de reacții cu B rute de bază, aproximația de staționaritate se generalizează în forma:

$$\sum_{b=1}^{B} n_i^{(b)} r^{(b)} = \vec{r}_i - \overleftarrow{r}_i \qquad \text{(L, 2—4)}$$

$$i = 1, 2, \ldots, S,$$

unde n_i este numărul stoechiometric al etapei i din ruta de bază b.

Dintre metodele generale de analiză cinetică a rețelelor de reacții, menționăm pe cele elaborate de către Wei și Prater[4]), referitoare la rețelele de reacții monomoleculare reversibile. Metoda a fost aplicată la izomerizarea butenelor, precum și la reacțiile de schimb dintre molecule ce conțin hidrogen și deuteriu[5]).

3. GRAFURI ÎN CINETICA REACȚIILOR CATALITICE ETEROGENE

Analiza cinetică a proceselor complexe beneficiază și de unele rezultate ale teoriei grafurilor [6]). Dintre procedeele de reprezentare a mecanismelor de reacție cu ajutorul grafurilor (diagrame constînd din puncte denumite vîrfuri, unite prin intermediul unor linii denumite muchii), menționăm pe cel datorit lui Temkin [7]), aplicabil atît reacțiilor omogene, cît și reacțiilor catalitice eterogene. Procedeul este utilizat pentru reacțiile staționare cu etape liniare (în ale căror ecuații stoechiometrice nu figurează mai mult de un intermediar). Astfel, în cazul reacției de oxidehidrogenare catalitică a butenei pe catalizatori oxizi, MeO_n, ce se desfășoară potrivit următorului mecanism simplificat [8]):

$$(1)\quad \alpha C_4H_8 + MeO_n \rightleftharpoons MeO_n\,\alpha C_4H_8$$

$$(2)\quad MeO_n\,\alpha\,C_4H_8 \rightleftharpoons C_4H_6 + H_2O + MeO_{n-1}$$

---

[1]) M. I. Temkin, *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.*, 152, 156 (1963).
[2]) I. S. Snagovskii, G. M. Ostrovskii, op.cit., p. 25, 34.
[3]) M. Boudart, op.cit., p. 398.
[4]) J. Wei, C. D. Prater, *Adv.Catalysis*, 13, 256 (1962).
[5]) H. Bolder, G. Dalinga, H. Kloosterziel, *J.Catalysis*, 3, 312 (1964).
[6]) K. Borge, „Teoria grafov i eio primenenia", Moskva, 1962; O. Ore, „Grafele și aplicațiile lor", București, 1968.
[7]) M. I. Temkin, *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.*, 165, 615 (1965).
[8]) I. M. Bakși, S. I. Snagovskii, R. N. Gorianova, A. I. Gelbștein, G. M. Ostrovskii, I. I. Malkin, I. D. Proțenko, *Neftehimia*, 10, 7 (1970).
I. S. Snagovskii, G. M. Ostrovskii, op.cit., p. 33.

(3) $2MeO_{n-1} + O_2 \rightarrow 2MeO_n$

(4) $\beta C_4H_8 + MeO_2 \rightleftarrows MeO_n\,\beta C_4H_8$

(5) $MeO_n\,\alpha C_4H_8 \rightleftarrows MeO_n\,\beta C_4H_8$

(6) $MeO_n + H_2O \rightleftarrows MeO_{n-1}(OH)_2$

(7) $MeO_{n-1}(OH)_2 + \alpha C_4H_8 \rightleftarrows MeO_{n-1}(OH)\alpha\,C_4H_8$

(8) $MeO_{n-1}(OH)_2\alpha C_4H_8 \rightleftarrows MeO_{n-1}(OH)_2 + \beta C_4H_8$

în care etapa (3) este considerată ireversibilă, s-au găsit trei rute de bază ($S = 8$, $I' = 6$, $I = 5$, $B = 3$), redate prin următoarea matrice a numerelor stoechiometrice:

	$\Gamma^{(1)}$	$\Gamma^{(2)}$	$\Gamma^{(3)}$
(1)	1	1	0
(2)	1	0	0
(3)	1/2	0	0
(4)	0	−1	0
(5)	0	1	0
(6)	0	0	0
(7)	0	0	1
(8)	0	0	1

și cărora le corespund ecuațiile stoechiometrice:

$$C_4H_8 + \frac{1}{2}O_2 = C_4H_6 + H_2O$$

$$\alpha C_4H_8 = \beta\,C_4H_8$$

$$0 = 0$$

Mecanismul prezentat al oxidehidrogenării butenei poate fi redat cu ajutorul următorului graf (fig. L — 1). Vîrfurile grafului în care se plasează intermediarii (în număr de șase în

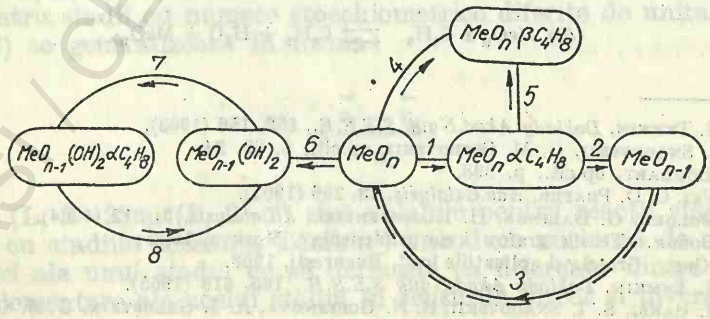


Fig. L—1. — Graf asociat mecanismului oxidehidrogenării butenei.

cazul considerat) sînt unite printr-un număr de muchii egal cu numărul stadiilor elementare (opt, în exemplul considerat). Săgeţile alăturate muchiilor indică sensul direct al reacţiilor reversibile. Săgeţile plasate pe muchiile orientate indică etapele ireversibile (în cazul oxidehidrogenării butenei, singura etapă ireversibilă este etapa a 3-a, a cărei neliniaritate se apreciază ca neesenţială). Fiecare ciclu din graf corespunde unei rute de reacţie. Numărul ciclurilor independente egal, evident, cu numărul rutelor independente, este dat de numărul ciclomatic al grafului c care se calculează cu ajutorul formulei [1]:

$$c = m - v + 1, \qquad (L, 3-1)$$

în care m şi v desemnează, respectiv, numărul muchiilor şi vîrfurilor din graf. Se observă cu uşurinţă că, în cazul oxidehidrogenării butenei, $m = 8$, $v = 2$ şi $c = 3$, în acord cu rezultatele obţinute prin aplicarea formulei lui Horiuti. Celor trei rute de bază găsite le corespund ciclurile:

$$\Gamma^{(1)} \quad MeO_n \xrightarrow{1} MeO_n\,\alpha C_4H_{10} \xrightarrow{2} MeO_{n-1} \xrightarrow{3} MeO_n$$

$$\Gamma^{(2)} \quad MeO_n \xrightarrow{1} MeO_n\,\alpha C_4H_{10} \xrightarrow{5} MeO_n\,\beta\,C_4H_{10} \xrightarrow{4} MeO_n$$

$$\Gamma^{(3)} \quad MeO_{n-1}(OH)_2 \xrightarrow{7} MeO_{n-1}(OH)_2\,\alpha\,C_4H_{10} \xrightarrow{8} MeO_{n-1}(OH)_2.$$

Teoria grafurilor se aplică cu rezultate mulţumitoare la construirea modelelor cinetice ale reacţiilor chimice. În vederea familiarizării celor interesaţi cu grafurile şi utilizarea lor în cinetica chimică, recomandăm consultarea unor lucrări consacrate special acestor probleme [2].

[1] K. B. Yatsimirskii, *Z.Chem.*, 13, 201 (1973).

[2] A. A. Bezdenejnîh, „Injenernîie metodî sostavlenia uravnenii skorostei reakţ iii rasceta kineticeskih konstant". Leningrad, 1973, p. 97—107.
K. B. Yatsimirskii, op. cit.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul LI

FENOMENE DE TRANSFER DE MASĂ ŞI TERMIC ÎN CINETICA REACŢIILOR CATALITICE ETEROGENE

Dacă viteza reacţiei catalitice eterogene are valori suficient de mari, atunci fenomenele de difuzie a reactanţilor către suprafaţa externă şi porii catalizatorului, precum şi a produşilor de reacţie în sens invers, pot deveni determinante de viteză. Avînd în vedere că reacţiilor superficiale le corespund efecte termice şi că îndepărtarea căldurii ce se acumulează, de exemplu, în particula de catalizator, se face cu viteză, în general, finită, urmează că gradienţii de concentraţie ce condiţionează desfăşurarea reacţiei în regim difuzional (caracterizat prin difuzie ca fenomen limitativ) sînt însoţiţi de gradienţi de temperatură ce se instituie între suprafaţa internă a granulelor de catalizator şi suprafaţa lor externă, precum şi între suprafaţa externă şi gazul cu care aceasta este în contact.

Pentru analiza cinetică a proceselor catalitice eterogene sînt necesare informaţii referitoare la reacţia catalitică propriu-zisă, nealterate de desfăşurarea succesivă sau concomitentă a fenomenelor de transfer de masă şi termic. Acestea pot fi obţinute fie prin extragerea lor în condiţiile existenţei gradienţilor, fie prin alegerea unor astfel de condiţii experimentale, încît procesul să se desfăşoare în regim cinetic. Oricare dintre căile sugerate necesită cunoaşterea detaliată a fenomenelor de transfer de masă şi termic în cataliza eterogenă. Pentru introducerea celor interesaţi în problematica domeniului, prezentăm în cadrul acestui capitol cîteva noţiuni generale privind regimurile difuzional şi cinetic ale reacţiilor catalitice, noţiuni ce fac parte dintr-un capitol al cineticii chimice intitulat *macrocinetică*.

1. TRANSFERUL DE MASĂ ŞI TERMIC EXTERN

În cele ce urmează, ne vom referi cu exclusivitate la dispunerea pastilelor sau granulelor în pat fix. Vom presupune, pentru concretizare, că procesul este condus într-un reactor dinamic. În asemenea condiţii, transferul de masă şi termic în gazul mobil ce conţine amestecul de reactanţi se realizează prin convecţie pînă în apropierea suprafeţei exterioare a granulelor de catalizator. În imediata vecinătate a suprafeţei exterioare într-un strat de dimensiuni submilimetrice[1]) se instituie un gradient de concentraţie, în care are loc transferul de masă şi termic printr-un mecanism molecular, descris în volumul II, 1 al acestei lucrări. Fie c_v şi c_s, valorile concentraţiilor unui reactant în volumul de gaz şi la suprafaţa exterioară a catalizatorului, adică la cele două limite ale stratului înainte

---

[1]) A. Clark, op.cit., p. 272.
W. Nernst, *Z.phys.Chem.*, 47, 55 (1904).
W. Nernst, E. S. Merriam, ibidem; 53, 235 (1905).

menţionat. Să considerăm o pastilă dintr-un catalizator capabil să mijlocească o reacţie superficială ireversibilă de ordinul n. Dacă reacţia are loc numai pe suprafaţa exterioară a catalizatorului, viteza de reacţie pe unitatea de masă a pastilei, r_p, este dată de relaţia evidentă [1]:

$$r_p = k s_m c_s^n, \qquad \text{(LI, 1—1)}$$

unde k reprezintă constanta cinetică iar s_m suprafaţa exterioară a pastilei pe unitatea de masă. În stare staţionară, viteza de reacţie trebuie să fie egală cu viteza de difuzie a reactantului către suprafaţă, adică:

$$r_p = \beta s_m (c_v - c_s), \qquad \text{(LI, 1—2)}$$

în care β reprezintă coeficientul de transfer de masă. Se observă cu uşurinţă că:

$$\beta = \frac{D}{\delta}, \qquad \text{(LI, 1—3)}$$

D fiind coeficientul de difuzie, iar δ grosimea stratului de difuzie.

Pentru $n = 1$, din (LI, 1—1) şi (LI, 1—2) se obţine:

$$c_s = \frac{\beta c_v}{k + \beta}. \qquad \text{(LI, 1—4)}$$

Introducînd acest rezultat în (LI, 1—1), se găseşte:

$$r_p = k_1 s_m c_v, \qquad \text{(LI, 1—5)}$$

unde

$$k_1 = \frac{\beta k}{k + \beta}. \qquad \text{(LI, 1—6)}$$

Potrivit relaţiei (LI, 1—5), reacţia este de ordinul unu şi în raport cu concentraţia reactantului din gaz. Este vorba, evident, de un ordin aparent, constanta cinetică aparentă k_1 [2] avînd semnificaţia dată de relaţia (LI, 1—6)[1]). Din relaţiile (LI, 1—4) şi (LI, 1—6) se observă că:

pentru $k < \beta$, $k_1 = k$ şi $c_s = c_v$, iar pentru $k > \beta$, $k_1 = \beta$ şi $c_s = \frac{\beta}{k} c_v < c_v$.

Condiţia $k < \beta$ şi consecinţele sale definesc regimul cinetic extern de desfăşurare a reacţiilor catalitice. Corespunzător, condiţia $k > \beta$ şi consecinţele sale definesc regimul de difuzie extern al desfăşurării reacţiilor catalitice. Rezultatele obţinute pot fi generalizate şi pentru alte valori ale ordinului de reacţie. În cazul particular al unei reacţii superficiale de ordinul doi

[1]) J. M. Smith, „Chemical Engineering Kinetics", New York, 1970, p. 360.
[2]) A. Clark, op. cit., p. 272.
W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, **47**, 55 (1904).
W. Nernst, E. S. Merriam, ibidem, 53, 235 (1905).

limitate de difuzie, avînd în vedere că $c_s < c_v$, pe baza relației (LI, 1—2) rezultă că viteza de reacție are forma:

$$r_p = \beta s_m c_v,$$

adică ordinul aparent de reacție în raport cu concentrația reactantului în fază de gaz este egal cu unu. Ignorarea transferului de masă ar fi putut conduce în acest caz la concluzia eronată, potrivit căreia ordinul real de reacție (al reacției superficiale) este egal cu unitatea.

Avînd în vedere că energia de activare a difuziei este relativ redusă în comparație cu energia de activare a reacției superficiale, relația (LI, 1—6) poate fi retranscrisă în forma:

$$k_1 = \frac{\beta A e^{-\frac{E}{RT}}}{\beta + A e^{-\frac{E}{RT}}}, \qquad \text{(LI, 1—7)}$$

unde E reprezintă energia reală de activare a reacției superficiale. La temperaturi ridicate, $k_1 = \beta$, iar la temperaturi joase, $k_1 = Ae^{-\frac{E}{RT}}$. Cu alte cuvinte, punctele reprezentării grafice $\log k_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ nu se așternîn general pe o dreaptă (fig. LI—1, curba plină). Dependența $\log k_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ este liniară doar la temperaturi joase (curba punctată), panta dreptei astfel obținute permițînd evaluarea energiei reale de activare.

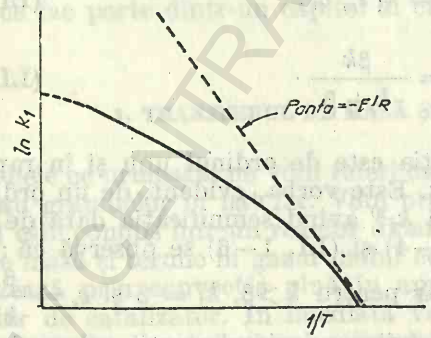


Fig. LI — 1. — Reprezentarea grafică a dependenței $\log k_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ potrivit ecuației (LI, 1—7).

Transferul de masă din curentul de gaz la granula catalitică este un fenomen complex, determinat atît de difuzia moleculară, cît și de difuzia convectivă (transport prin intermediul deplasării gazului cu o anumită viteză [1]). Complexitatea fenomenului determină dificultăți în tratarea sa matematică riguroasă. De aceea, pentru corelarea coeficienților de transport

[1]) A. A. Jɯhoviţkii, L. A. Şvarţman, „Fiziceskaia himia", Moskva, 1963, p. 444.

din curentul de gaz către suprafaţa granulei, se utilizează mărimi adimensionale ce descriu condiţiile de curgere. Astfel, pentru transferul de masă, se utilizează dependenţa $j_D = f(\mathrm{Re})$, mărimea j_D fiind definită prin relaţia [1]:

$$j_D = \frac{\beta \rho}{G} \left(\frac{\eta}{\rho D} \right)^{2/3}, \qquad \text{(LI, 1—8)}$$

unde $\frac{\eta}{\rho D}$ (η, ρ şi D reprezintă, respectiv, viscozitatea, densitatea şi coeficientul de difuzie al gazului) este numărul lui Schmidt [2], iar G reprezintă viteza curentului de gaz exprimată în unităţi de masă pe unitatea de suprafaţă în unitatea de timp. Cît priveşte mărimea adimensională, Re, aceasta reprezintă numărul lui Reynolds care, în cazul interacţiei curentului de gaz cu pastila de catalizator, are forma:

$$\mathrm{Re} = \frac{d_p G}{\eta}, \qquad \text{(LI, 1—9)}$$

d_P fiind diametrul pastilei, dacă aceasta are formă sferică, sau diametrul unei sfere de egală suprafaţă, pentru pastile avînd alte forme. În figura (LI—2) se redă curba $j_D = f(\mathrm{Re})$ pe baza datelor experimentale totalizate de către Acetis şi Thodos [3].

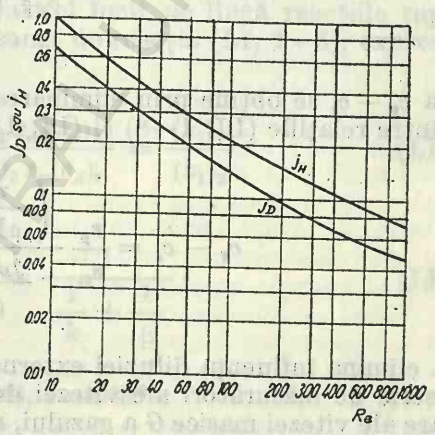


Fig. LI — 2. — Reprezentări grafice ale corelaţiilor privind transferul de masă şi termic în sistemul curent de gaz — pat fix de catalizator.

Pentru transferul termic, se poate stabili o corelaţie analoagă de forma $j_H = f(\mathrm{Re})$, mărimea j_H fiind definită prin relaţia:

$$j_H = \frac{h}{c_p G} \left(\frac{\eta c_p}{\lambda} \right), \qquad \text{(LI, 1—10)}$$

---

[1] J. M. Smith, op.cit., p. 363.
[2] vol. II, 1, p. 100, 101.
[3] James de Acetis, George Thodos, *Ind.Eng.Chem.*, 52, 1003 (1960).

unde $\frac{\eta c_p}{\lambda}$ (c_p și λ reprezintă, respectiv, căldura specifică și conductivitatea termică a gazului) este numărul lui Prandtl[1]), iar h reprezintă coeficientul de transfer termic. Acesta se definește cu ajutorul relației:

$$Q = hs_m (T_s - T_v), \qquad \text{(LI, 1—11)}$$

în care Q reprezintă viteza transferului de căldură, pe unitatea de masă a catalizatorului, de la suprafața pastilei avînd temperatura T_s către gazul cu temperatura T_v. Curba $j_H = f(\mathrm{Re})$ este de asemenea redată în figura (LI—2).

Pentru condiții de staționaritate, se poate stabili următoarea ecuație de bilanț:

$$\beta s_m (c_v - c_s)\Delta H = hs_m (T_s - T_v), \qquad \text{(LI, 1—12)}$$

unde ΔH reprezintă efectul termic al reacției. Prin înlocuirea coeficienților de transfer de masă β și termic h, cu ajutorul relațiilor (LI, 1—8) și (LI, 1—9) se obține următoarea formulă ce poate fi utilizată pentru calculul diferenței de temperatură $T_s - T_v$:

$$T_s - T_v = (c_v - c_s)\frac{\Delta H}{c_p \rho}\left(\frac{\frac{\eta c_p}{\lambda}}{\frac{\eta}{\rho D}}\right)^{2/3}\frac{j_D}{j_H}. \qquad \text{(LI, 1—13)}$$

Diferența $c_v - c_s$ se obține prin eliminarea coeficientului de transfer de masă β între relațiile (LI, 1—8) și (LI, 1—2). Rezultă astfel[2]:

$$c_v - c_s = \frac{r_p}{s_m}\frac{\left(\frac{\eta}{\rho D}\right)^{2/3}}{\frac{j_D G}{\rho}}. \qquad \text{(LI, 1—14)}$$

Pentru a elimina influența difuziei externe asupra cineticii reale, se operează o serie de măsurători ale vitezei de reacție pentru diferite valori crescătoare ale vitezei masice G a gazului, menținînd o valoare constantă a timpului de contact[3]). Începînd de la o anumită valoare a vitezei masice G_c, viteza de reacție rămîne constantă. Operînd deci măsurători ale vitezei de reacție pentru $G > G_c$, avem certitudinea că am eliminat influența transferului de masă extern. Viteza reacției superficiale poate fi evaluată și menținînd regimul difuzional, dacă dispunem de datele necesare evaluării concentrației superficiale c_s.

---

[1]) Vol. II, 1, p. 100, 101.
[2]) J. M. Smith, op.cit., p. 369.
[3]) G. K. Boreskov, „Kataliz", Novosibirsk, 1971, p. 91.

Avînd în vedere variaţia exponenţială a vitezei de reacţie cu temperatura, valorile mici ale diferenţei $T_s - T_v$ ce corespund la $c_v - c_s \to 0$, pot denatura sensibil rezultatele. Soluţia ce se recomandă în asemenea condiţii este evaluarea vitezelor de reacţie la temperaturile T_s şi T_v, şi aprecierea diferenţei dintre valorile astfel obţinute[1]. Pentru o informare mai detaliată asupra testării regimului de transfer de masă şi termic extern, precum şi asupra procedeelor de eliminare a acestuia, trimitem pe cititorii interesaţi la resursele bibliografice consacrate pe larg acestei probleme[2].

Fenomenele de difuzie pot să producă modificări ale selectivităţii. Să presupunem că prima din următoarele reacţii paralele :

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

conduce la produsul dorit, constanta cinetică reală a primei reacţii avînd o valoare superioară constantei cinetice a celei de a doua reacţii ($k_1 > k_2$). Prin definiţie, selectivitatea punctuală, S_p, este dată de relaţia :

$$S_p = \frac{r_1}{r_2}, \qquad \text{(LI, 1—15)}$$

unde r_1 şi r_2 reprezintă cele două viteze de relaţie. Dacă sistemul este menţinut în condiţii izoterme, astfel încît pe lîngă reacţiile superficiale intervine doar difuzia, ţinînd seama de reacţia (LI, 1—5), expresia selectivităţii punctuale devine :

$$S_p = \frac{(k_1)_1 \, s_m \, (c_A)_v}{(k_1)_2 \, s_m (c_A)_v} = \frac{(k_1)_1}{(k_1)_2} \qquad \text{(LI, 1—16)}$$

sau, ţinînd seama de relaţia :

$$k_1 = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}}, \qquad \text{(LI, 1—17)}$$

ce se deduce uşor din (LI, 1—6), rezultă[3] :

$$S_p = \frac{\frac{1}{k_2} + \frac{1}{\beta}}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{\beta}}. \qquad \text{(LI, 1—18)}$$

---

[1]) J. M. Smith, op.cit., p. 378.

[2]) I. I. Ioffe şi L. M. Pisman, „Cataliza eterogenă în ingineria chimică", traducere din l. rusă, Bucureşti, 1967, p. 104—116.
S. L. Kiperman, op.cit. p. 379.

[3]) J. M. Smith, op.cit., p. 379.

Se observă că dacă $\beta \ll k_1$, k_2, adică dacă reacțiile se desfășoară în regim difuzional, $S_p = 1$. Așadar, deși $k_1 > k_2$, difuzia micșorează sensibil selectivitatea. În cazul cînd difuzia este neglijabilă, $\frac{1}{\beta} = 0$ și $S_p = \frac{k_1}{k_2}$, adică selectivitatea este cu atît mai mare cu cît raportul $\frac{k_1}{k_2}$ este mai mare decît unitatea.

În mod analog, se poate arăta că în cazul rezistenței de difuzie neglijabile, dar pentru desfășurarea reacțiilor în condiții neizoterme, dacă $E_1 > E_2$ și reacțiile sînt exoterme, creșterea temperaturii suprafeței în raport cu temperatura gazului datorită rezistenței la transferul termic are drept consecință mărirea selectivității. Evident, dacă $E_1 < E_2$, creșterea temperaturii suprafeței determină scăderea selectivității [1].

2. TRANSFERUL DE MASĂ ȘI TERMIC INTERN

Catalizatorii solizi sînt caracterizați printr-o structură poroasă, astfel încît o fracțiune importantă din suprafața lor este constituită din suprafața porilor sau suprafața internă. Porii sînt accesibili moleculelor reactante, astfel încît între suprafața externă a granulelor cristaline și suprafața lor internă se instituie un gradient de concentrație ce determină fenomene de difuzie internă. Dacă viteza de difuzie în pori (difuzie internă) este mai mică decît viteza reacției catalitice la suprafața pereților porilor, reacția în totalitate este limitată de difuzia internă, condiția enunțată definind *domeniul de difuzie intern*. Corespunzător, condiția ca viteza de reacție pe suprafața pereților porilor să fie mai mică decît viteza de de difuzie a reactanților în pori, definește *domeniul cinetic intern*. Evident, pentru domeniul cinetic intern, $c_v = c_s = c_e$ (c_e fiind concentrația reactantului în centrul granulei de catalizator), astfel încît întreaga suprafață a catalizatorului este activă.

Dacă instituirea unui gradient de concentrație în interiorul granulei de catalizator are drept consecință micșorarea vitezei de reacție față de situația în care acest gradient lipsește, pentru o reacție exotermă, apariția unui gradient de temperatură are drept consecință creșterea vitezei de reacție (în interiorul pastilei de catalizator, temperatura se menține mai ridicată decît la suprafața sa externă). Evident, efectele de transfer de masă și termic care se opun în cazul reacțiilor exoterme, se însumează în cazul reacțiilor endoterme.

În legătură cu transferul de masă intern mai menționăm faptul că pentru reacțiile ce au loc pe suprafața internă a granulelor de catalizator și sînt însoțite de modificarea numărului de molecule, apar gradienți de presiune suplimentari. Astfel, dacă $\Delta V < 0$, contribuția difuziei reactanților către interiorul granulei este mărită, contribuția difuziei produșilor de reacție către exterior fiind corespunzător diminuată [2].

Difuzia în pori are loc prin intermediul următoarelor mecanisme: difuzie moleculară, difuzie Knudsen, difuzie superficială și curgere forțată [3].

---

[1] J. M. Smith, op.cit., p. 379, 380.
[2] J. M. Smith, op.cit., p. 400.
[3] A. Clark, op.cit., p. 276–279.

Difuzia moleculară a fost analizată în volumul II, 1 al acestei lucrări (capitolul III). Difuzia Knudsen are loc în pori cu dimensiunile liniare inferioare liberului parcurs mijlociu al moleculelor de gaz. În asemenea condiţii, pentru pori de formă cilindrică, coeficientul de difuzie Knudsen, D_K, poate fi obţinut dacă în expresia coeficientului de difuzie moleculară[1])

$$D_m = \frac{\bar{c}\,l}{3}, \qquad \text{(LI, 2—1)}$$

liberul parcurs mijlociu l se înlocuieşte cu diametrul porului $2r$. Rezultă astfel[2]) :

$$D_K = \frac{2\bar{c}\,r}{3}. \qquad \text{(LI, 2—2)}$$

Pentru o demonstraţie mai riguroasă a formulei (LI, 2—2), trimitem pe cei interesaţi la sursele originale şi la cele în care această problemă este prezentată ceva mai amănunţit[3]).

Cît priveşte difuzia superficială a moleculelor adsorbite de pori, fenomenul este relativ puţin cunoscut. Luarea în considerare a difuziei superficiale se recomandă în cazurile de adsorbţie puternică, în special la temperaturi joase. În fine, *curgerea forţată* este un fenomen ce se datoreşte apariţiei şi menţinerii unei diferenţe de presiune în pori. Această diferenţă de presiune poate să fie generată de[4]) :

— variaţia numărului de molecule în urma reacţiei;
— diferenţele dintre vitezele de difuzie ale diferitelor molecule;
— căderile de presiune în stratul de catalizator.

Pentru valori mari ale liberului parcurs mijlociu în raport cu diametrul porilor, curgerea forţată nu diferă practic de difuzia Knudsen. Dacă liberul parcurs mijlociu este comparabil cu diametrul porilor, coeficientul de difuzie corespunzător curgerii forţate, D_{CF}, este dat de relaţia :

$$D_{CF} = \frac{kT\,r^2\,c_M}{8\eta} \qquad \text{(LI, 2—3)}$$

unde r reprezintă raza capilarei, c_M concentraţia molară a componentei difuzante, iar η coeficientul său de viscozitate.

Difuzia într-un por singular. Dintre cele patru tipuri de difuzie cunoscute, difuzia moleculară şi difuzia Knudsen sînt cele mai frecvent întîlnite. Pentru luarea în considerare a manifestării concomitente a acestora, să considerăm difuzia „într-un por singular cilindric" a unui component A dintr-un amestec binar de gaze A şi B. Potrivit primei legi a lui Fick,

$$\mathcal{N}_A = -\frac{P}{RT}\,D\,\frac{dN_A}{dx}, \qquad \text{(LI, 2—4)}$$

---

[1]) Vol. II, 1, p. 101.

[2]) Pentru simplificare, s-au considerat coeficienţii de autodifuzie. Rezultatele pot fi generalizate cu uşurinţă pentru difuzia mutuală.

[3]) A. Clark, op.cit., p. 276.

[4]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 408.
C. Gelain, *Chimie et Industrie*, **102**, 984 (1969).

unde $\mathcal{N}_A$ reprezintă fluxul molar al componentului A, N_A fracțiunea sa molară, P presiunea totală, x coordonata spațială de-a lungul căreia are loc difuzia. Coeficientul de difuzie combinată (moleculară și de tip Knudsen), D, se exprimă în funcție de coeficienții de difuzie moleculară, D_{AB}, și Knudsen, $(D_K)_A$, cu ajutorul relației[1]):

$$D = \frac{1}{\frac{(1-\alpha N_A)}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_K)_A}}, \qquad \text{(LI, 2—5)}$$

unde[2]):

$$\alpha = 1 + \frac{\mathcal{N}_B}{\mathcal{N}_A}. \qquad \text{(LI, 2—6)}$$

Pentru o reacție de forma A→B, $\mathcal{N}_B = -\mathcal{N}_A$ și relația (LI, 2—5) ia forma:

$$D = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_K)_A}}. \qquad \text{(LI, 2—7)}$$

Pentru valori mari ale razei porului, după cum rezultă din comparația formulelor (LI, 2—1) și (LI, 2—2), $(D_K)_A > D_{AB}$, astfel încît, potrivit relației (LI, 2—7), $D = D_{AB}$. Corespunzător, pentru valori mici ale razei porului (15—20 Å), avînd în vedere că la presiunea atmosferică $l \simeq 1\,000$ Å, $(D_K)_A < D_{AB}$ și $D = (D_K)_A$.

În ceea ce privește difuzia superficială, viteza molară de difuzie exprimată prin numărul de moli ce difuzează în unitatea de timp prin unitatea de lungime a perimetrului suprafeței porului, $\mathcal{N}_s$, este dată de relația:

$$\mathcal{N}_s = -D_s \frac{dc_s}{dx}, \qquad \text{(LI, 2—8)}$$

în care D_s reprezintă coeficientul de difuzie superficială, iar c_s concentrația superficială exprimată în mol.cm^{-2}.

Difuzia în catalizatori poroși. Pentru descrierea difuziei în catalizatorii poroși, se utilizează coeficientul efectiv de difuzie, D_e, ce se definește prin numărul de moli dintr-un fluid ce difuzează în unitatea de timp prin unitatea de arie superficială a catalizatorului, pentru un gradient de concentrație egal cu unitatea. Dacă, de exemplu, grosimea stratului de catalizator este foarte mare, suprafața geometrică la care se raportează viteza

---

[1]) R. B. Evans III, G. M. Watson, E. A. Mason, *J.Chem.Phys.*, 35, 2076 (1961).
D. S. Scott, F. A. L. Dullien, *AIChEJ*, 8, 29 (1962).
L. B. Rothfeld, ibidem, 9, 19 (1963).

[2]) Pentru calculul constantei α, se poate arăta (R. B. Evans III și colab., op.cit.) că pentru un amestec binar în care difuzia componentelor are loc în sens contrar, $\frac{\mathcal{N}_B}{\mathcal{N}_A} = -\sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$, M_A și M_B fiind masele moleculare.

de difuzie este plană, iar direcţia de difuzie este perpendiculară pe aceasta, în termenii difuziei efective, prima lege a lui Fick ia forma :

$$(\mathcal{N}_A)_e = -\frac{P}{RT} D_e \frac{dN_A}{dr}, \qquad \text{(LI, 2—9)}$$

unde

$$D_e = \frac{1}{\frac{(1-\alpha N_A)}{(D_{AB})_e} + \frac{1}{(D_K)_e}} \qquad \text{(LI, 2—10)}$$

sau, pentru $\alpha = 0$,

$$D_e = \frac{1}{\frac{1}{(D_{AB})_e} + \frac{1}{(D_K)_e}}. \qquad \text{(LI, 2—11)}$$

Pentru o pastilă de catalizator avînd grosimea Δr, integrarea ecuaţiei (LI, 2—9) cu D_e dat de (LI, 2—11), conduce la relaţia :

$$(\mathcal{N}_A)_e = -\frac{P}{RT} D_e \frac{\Delta N_A}{\Delta r}. \qquad \text{(LI, 2—12)}$$

Cu ajutorul unor dispozitive experimentale adecvate[1], se pot determina atît compoziţia gazului la cele două capete ale pastilei (deci, diferenţa ΔN_A), cît şi viteza de curgere $(\mathcal{N}_A)_e$. Cunoscînd aceste mărimi, ecuaţia (LI, 2—12) poate fi valorificată cu uşurinţă pentru determinarea coeficientului efectiv de difuzie, D_e [2,3].

Coeficientul efectiv de difuzie, în lipsa datelor eperimentale, poate fi evaluat din date moleculare şi din proprietăţile fizice ale catalizatorului. În acest scop, din ecuaţia (LI, 2—7), se evaluează coeficientul de difuzie D. Acesta poate fi valorificat pentru obţinerea coeficientului efectiv de difuzie pe baza unui model geometric al sistemului de pori ce formează catalizatorul. Un astfel de model, cunoscut ca „modelul porilor paraleli" a fost propus de Wheeler [4]. Potrivit acestui model, pastila de catalizator avînd porozitatea ε (porozitatea reprezintă fracţiunea liberă din volumul catalizatorului, fiind o mărime accesibilă determinării experimentale [5]) este asimilată cu un sistem de pori cilindrici avînd raza mijlocie $\bar{r}$. Dacă r este direcţia de difuzie, atunci distanţa de difuzie x poate fi pusă sub forma :

$$x = \delta r, \qquad \text{(LI, 2—13)}$$

---

[1]) J. M. Smith, op.cit., p. 411—413.

[2]) V. A. Roiter, *Problemi kinetiki i kataliza*, 6, 357 (1949).

[3]) P. Hugo, E. Wicke, „Poristaia struktura katalizatorov i proţessî perenosa v gheteroghennom katalize", Novosibirsk, 1970, p. 16.

[4]) A. Wheeler, *Adv.Catalysis*, 3, 250 (1951).
J. M. Smith, op.cit., p. 413, 414.

[5]) J. M. Smith, op.cit., p. 302.

în care δ reprezintă un parametru de ajustare, denumit *factor de tortuozitate*, ce redă abaterile de la forma cilindrică și intervenția interconexiunilor dintre pori (dacă se consideră o înclinare mijlocie a porilor de 45° în raport cu direcția de difuzie, $x = \sqrt{2}\, r$, adică $\delta = \sqrt{2}$).

Coeficientul de difuzie D din ecuația (LI, 2—4), stabilită pentru un por singular în ipoteza că transportul de masă are loc pe întreaga suprafață normală pe direcția de difuzie, poate fi transformat în coeficientul de difuzie pe direcția normală la suprafața catalizatorului prin înmulțire cu porozitatea ε. Avînd în vedere cele arătate, pornind de la ecuația (LI, 2—4) și ținînd seama de relația (LI,2—13), se obține următoarea ecuație pentru fluxul molar al componentei A în pastila de catalizator cu structură poroasă :

$$(\mathcal{N}_A)_e = -\frac{P}{RT}\,\frac{\varepsilon D}{\delta}\,\frac{dN_A}{dr}. \qquad \text{(LI, 2—14)}$$

Din comparația acestei ecuații cu ecuația (LI, 2—9), rezultă :

$$D_e = \frac{\varepsilon D}{\delta}. \qquad \text{(LI, 2—15)}$$

Pe baza datelor experimentale referitoare la coeficienții efectivi de difuzie, utilizînd formula (LI, 2—15), s-a putut stabili că factorul de tortuozitate variază de la valori subunitare pînă la valori de cîteva unități.

Un alt model geometric elaborat pentru descrierea difuziei interne în catalizatorii cu sisteme bidisperse de pori[1]), a permis să se găsească următoarea relație simplă între factorul de tortuozitate și porozitate :

$$\delta = \frac{1}{\varepsilon}. \qquad \text{(LI, 2—16)}$$

Valorile subunitare anormale ale factorului de tortuozitate au fost atribuite difuziei superficiale a cărei contribuție la difuzia internă nu a fost încă considerată. Într-adevăr, potrivit formulei (LI,2—15), valori subunitare ale factorului de tortuozitate conduc la valori crescute ale coeficientului efectiv de difuzie. Pentru luarea în considerare a difuziei superficiale și pentru ca rezultatele să fie comparabile cu cele obținute la analiza difuziei moleculare și Knudsen, să considerăm fluxul molar efectiv superficial al unui corp A, $(\mathcal{N}_s^A)_e$, în direcția r normală pe suprafața catalizatorului. Acesta este dat de relația [2]) :

$$(\mathcal{N}_s^A)_e = -(D_s)_e \rho_p \frac{d\chi_A}{dr}, \qquad \text{(LI, 2—17)}$$

---

[1]) J. M. Smith, op.cit., p. 414 — 416.
N. Wakao, J. M. Smith, *Chem.Eng.Sci.*, 17, 825 (1962).
[2]) J.M. Smith, op. cit., p. 421.

în care $(D_s)_e$ este coeficientul de difuzie superficială efectivă, ρ_p densitatea pastilei de catalizator, iar χ_A adsorbţia specifică a corpului A (numărul de moli substanţă adsorbită pe unitatea de masă a catalizatorului). În ipoteza că pe suprafaţă se instituie echilibrul de adsorbţie, ecuaţia izotermei de adsorbţie a lui Langmuir poate fi pusă sub forma:

$$\theta = \frac{\chi_A}{(\chi_A)_\infty} = \frac{K_A c_v}{1 + K_A c_v}, \qquad \text{(LI, 2—18)}$$

în care c_v este concentraţia gazului corespunzătoare echilibrului de adsorbţie, iar K_A constanta echilibrului de adsorbţie ce poate fi exprimată în $cm^3 \cdot mol^{-1}$. Pentru domeniul liniar al izotermei (domeniul Henry), din (LI, 2—18) se obţine:

$$\chi_A = (\chi_A)_\infty K_A c_v = (\chi_A)_\infty K_A \frac{P}{RT} N_A \qquad \text{(LI, 2—19)}$$

sau, introducînd notaţia $(\chi_A)_\infty K_A = K'_A$, din (LI, 2—19) rezultă:

$$\chi_A = K'_A \frac{P N_A}{RT}, \qquad \text{(LI, 2—20)}$$

constanta K'_A putînd fi exprimată în $cm^3 \cdot g^{-1}$. Ţinînd seama de relaţia (LI, 2—20), ecuaţia (LI, 2—17) devine:

$$(\mathcal{N}_s)_e = -\frac{P}{RT} \rho_p K'_A (D_s)_e \frac{dN_A}{dr}. \qquad \text{(LI, 2—21)}$$

Fluxul molar efectiv total al componentului A, $(\mathcal{N}_A)_t$, se obţine prin însumarea ecuaţiilor (LI, 2—9) şi (LI, 2—21). Rezultă astfel:

$$(\mathcal{N}_A)_t = -\frac{P}{RT} [D_e + \rho_p K'_A (D_s)_e] \frac{dN_A}{dr}. \qquad \text{(LI, 2—22)}$$

Ecuaţia (LI, 2—22) sugerează posibilitatea definirii unui coeficient efectiv total de difuzie $(D_e)_t$ în forma:

$$(D_e)_t = D_e + \rho_A K'_A (D_s)_e. \qquad \text{(LI, 2—23)}$$

Difuzia superficială poate fi pusă în evidenţă prin mărirea vitezei de reacţie în raport cu valoarea aşteptată, luînd în considerare numai difuzia combinată (moleculară şi Knudsen). Astfel, s-a evidenţiat contribuţia difuziei superficiale la deshidratarea alcoolilor pe alumo-silice[1]).

[1]) D. N. Miller, R. S. Kirk, *AIChE J.*, **8**, 183 (1962).
S. Masamune, J. M. Smith, ibidem, **11**, 41 (1965).

Transferul termic în catalizatori poroși. Mărimea analoagă coeficientului efectiv de difuzie, D_e, este conductivitatea termică efectivă, K_e, ce se definește cu ajutorul ecuației generale[1]):

$$Q_e = -K_e \frac{dT}{dr}, \qquad \text{(LI, 2—24)}$$

Q_e fiind viteza de transport a căldurii pe unitatea de suprafață a pastilei perpendiculară pe direcția r.

Valorile conductivității termice efective ale pastilelor de catalizatori presați sînt, în general, mici în raport cu valorile corespunzătoare materialelor masive, datorită structurii poroase (a existenței spațiilor libere și a contactelor dintre corpuscule avînd valori mari ale rezistenței termice). Dată fiind puternica influență a structurii poroase asupra însușirilor de transfer termic ale pastilelor poroase, conductivitatea termică a acestora nu poate fi în general corelată cu conductivitatea termică a solidelor masive corespunzătoare. Într-adevăr, dacă pentru pastilele de argint, valorile K_e sînt de două pînă la patru ori mai mari decît valorile corespunzătoare pentru pastilele de alumină, în condiții comparabile de presiune, temperatură și porozitate, conductivitatea termică a argintului masiv este de 200 de ori mai mare decît a aluminei masive[2]). Conductivitatea termică a pastilelor de catalizator crește cu mărirea presiunii de presare și cu scăderea porozității. Natura gazului ce se găsește în pori și presiunea la care acesta se găsește influențează sensibil valoarea conductivității termice a pastilei. Reamintim faptul că, la presiuni mici, conductivitatea termică crește liniar cu presiunea, în timp ce la presiuni mari devine independentă de presiune[3]). Presiunea de tranziție depinde de natura gazului și de dimensiunile porilor. Astfel, pentru o pastilă presată de argint cu diametrul mijlociu al porilor de 1 500 Å, presiunile de tranziție pentru aer și heliu au, respectiv, valorile 470 și 760 mm Hg[2]). De notat este, de asemenea, existența unui mecanism convectiv al conductibilității termice. Conductivitatea termică convectivă λ_c (cal.cm^{-1}.s^{-1}.grad^{-1}) este dată de relația[4]):

$$\lambda_c = 0{,}16 \frac{Gc_p}{\gamma^{1/3}}, \qquad \text{(LI, 2—25)}$$

unde G reprezintă viteza masică de curgere a amestecului de reactanți, c_p căldura specifică la presiune constantă a acestui amestec, iar γ numărul de granule catalizator pe cm^3.

O componentă importantă, în special la temperaturi ridicate, a conductibilității termice a catalizatorilor poroși este cea radiativă. Asimilînd stratul de catalizator cu un sistem de ecrane separate prin distanțe egale cu dimensiunile liniare ale granulelor, se obține pentru calculul conductivității termice radiative, K_r, formula[4]):

$$K_r = 0{,}002\, d \left(\frac{T}{1\,000}\right)^3, \qquad \text{(LI, 2—26)}$$

---

[1]) J. M. Smith, op.cit., p. 423.
[2]) S. Masamune, J. M. Smith, *J. Chem. and Eng. Data*, **8**, 54 (1963).
[3]) Vol. II.I, capitolul III.
[4]) G. K. Boreskov, „Kataliz", Novosibirsk, 1971, p. 94.

în care d reprezintă diametrul mijlociu al granulelor de catalizator (cm), iar T, temperatura absolută.

Cît priveşte teoria conductibilităţii termice a sistemelor formate din solide poroase şi gazele existente în pori, aceasta este relativ puţin dezvoltată. Menţionăm doar un rezultat util pentru aplicaţii, prin care se corelează conductivitatea termică efectivă K_e cu conductivităţile termice ale gazului, λ, şi solidului, K, precum şi cu porozitatea ε. Aceasta are forma[1])

$$K_e = K\left(\frac{\lambda}{K}\right)^{1-\varepsilon}. \qquad \text{(LI, 2—27)}$$

3. ASOCIEREA TRANSFERULUI DE MASĂ INTERN CU REACŢIA CHIMICĂ ÎN CONDIŢII IZOTERME

În domeniul de difuzie intern, dată fiind valoarea mare a diferenţei dintre viteza de reacţie şi viteza de difuzie, la o anumită distanţă de suprafaţa externă a catalizatorului, concentraţiile iau valorile corespunzătoare echilibrului. La distanţe mai mici către interiorul pastilei sau granulei catalitice, reacţia practic nu are loc, adică o parte din suprafaţa internă a pastilei rămîne neutilizată[2]). Vom defini gradul de utilizare a suprafeţei interne sau factorul de eficacitate, η, prin relaţia[3]):

$$\eta = \frac{r_p}{r_s}, \qquad \text{(LI, 3—1)}$$

în care r_p reprezintă viteza de reacţie pe unitatea de masă în întreaga pastilă (mol.g^{-1}.s^{-1}), iar r_s viteza cu care s-ar desfăşura reacţia dacă în pastilă n-ar exista gradienţi de temperatură şi concentraţie, aceste mărimi menţinîndu-se constante şi avînd în întreaga pastilă valorile de la suprafaţa externă. O relaţie de definiţie generală a factorului de eficacitate, echivalentă cu (LI, 3—1), are forma[4]):

$$\eta = \frac{-\iint_{S_p} D_e \operatorname{grad} c \cdot \boldsymbol{n}\, \mathrm{d}S_p}{\rho_p s V_p k(T_s) g(c_s)}, \qquad \text{(LI, 3—2)}$$

în care $\mathbf{n}$ reprezintă versorul normalei la suprafaţa pastilei, S_p suprafaţa externă a pastilei, ρ_p densitatea pastilei, V_p volumul pastilei, s suprafaţa specifică a catalizatorului $k(T_s)$ constanta cinetică ce depinde de temperatura T_s de la suprafaţa pastilei, iar $g(c_s)$ este o funcţie de c_s.

Viteza de reacţie în întreaga pastilă de catalizator poate fi exprimată în funcţie de concentraţiile reactanţilor şi temperatura de la suprafaţa

---

[1]) W. Woodside, J. H. Messmer, *J.Appl.Phys.*, 32, 1688 (1961).
[2]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 409.
[3]) J. M. Smith, op.cit., p. 428.
[4]) E. Petersen, op.cit., p. 59.

externă, dacă se cunoaște valoarea factorului de eficacitate. Într-adevăr, avînd în vedere că $r_s = f(c_s, T_s)$, din (LI, 3—1) se obține :

$$r_p = \eta\, f(c_s, T_s). \qquad \text{(LI, 3—3)}$$

Factorul de eficacitate depinde în general, de constanta cinetică a reacției, de difuzivitatea efectivă, D_e, și de conductivitatea termică efectivă, K_e. Dacă în sistem nu apar gradienți termici, ecuația (LI, 3—3) ia forma particulară :

$$r_p = \eta f(c_s), \qquad \text{(LI, 3—4)}$$

iar factorul de eficacitate depinde numai de constanta cinetică și de coeficientul efectiv de difuzie. Ne propunem în continuare să determinăm forma analitică a acestei dependențe.

Să considerăm, în acest scop, o reacție ireversibilă de ordinul unu, A→B, care are loc pe întreaga suprafață a unui catalizator. Pentru această reacție, $f(c_s) = k_1 c_s$, iar ecuația (LI, 3—4) ia forma :

$$r_p = k_1 c_s \qquad \text{(LI, 3—5)}$$

Să considerăm o pastilă catalitică de formă sferică, profilul concentrației reactantului A, c, fiind redat în figura LI—3[1]). În condiții de desfășurare staționară a reacției, variația de cantitate a reactantului dintr-un element

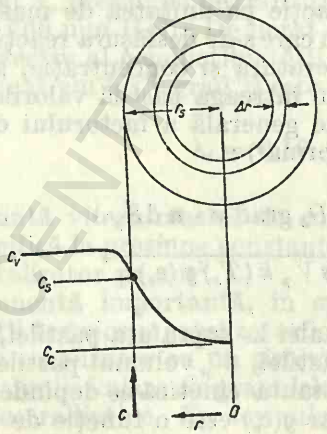


Fig. LI—3. — Variația concentrației unui reactant în interiorul unei particule sferice de catalizator.

de volum în unitatea de timp (variația de concentrație în unitatea de timp) datorită difuziei, trebuie să fie compensată de variația de concentrație în unitatea de timp datorită reacției. Ecuația de bilanț, ținînd seama de rela-

[1]) J M. Smith, op.cit., p. 429.

ţia (XXIV, 1—2) din volumul II,1) al acestei lucrări, poate fi pusă sub forma[1]):

$$\operatorname{div}(D_e \operatorname{grad} c) = \rho_p \, k_1 c, \qquad \text{(LI, 3—6)}$$

care, avînd în vedere simetria sferică a problemei, pentru o difuzivitate efectivă constantă, se poate scrie în forma:

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dc}{dr} - \frac{\rho_p k_1 c}{D_e} = 0. \qquad \text{(LI, 3—7)}$$

Ecuaţia diferenţială (LI, 3—7), cu condiţiile la limită[2]):

$$\left.\begin{aligned} \frac{dc}{dr} &= 0 \quad \text{pentru} \quad r = 0 \\ c &= c_s \quad \text{pentru} \quad r = r_s \end{aligned}\right\} \qquad \text{(LI, 3—8)}$$

are soluţia[2,3]):

$$\frac{c}{c_s} = \frac{r_s}{r}\,\frac{\sinh\left(3\omega_s \dfrac{r}{r_s}\right)}{\sinh 3\omega_s}, \qquad \text{(LI, 3—9)}$$

unde:

$$\omega_s = \frac{r_s}{3}\left(\frac{k_1 \rho_p}{D_e}\right)^{1/2}. \qquad \text{(LI, 3—10)}$$

Mărimea adimensională ω_s este cunoscută ca un modul de tip Thiele pentru o pastilă sferică. Viteza de reacţie r_p poate să fie exprimată prin viteza de difuzie în întreaga pastilă, după cum urmează:

$$r_p = \frac{1}{m_p} 4\pi r_s^2 D_e \left(\frac{dc}{dr}\right)_{r=r_s} \qquad \text{(LI, 3—11)}$$

sau, avînd în vedere că $m_p = \dfrac{4\pi}{3} r_s^3 \rho_p$,

$$r_p = \frac{3D_e}{r_s \rho_p}\left(\frac{dc}{dr}\right)_{r=r_s}. \qquad \text{(LI, 3—12)}$$

---

[1]) E. Petersen, op.cit., p. 61.
[2]) J. M. Smith, op.cit., p. 430.
[3]) E. W. Thiele, *Ind.Eng.Chem.*, **31**, 916 (1939).
I. B. Zeldovici, *Zhur.fiz.Khim.*, **13**, 163 (1939).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd acest rezultat în (LI, 3—5), se obține :

$$\eta = \frac{3D_e}{r_s \rho_p k_1 c_s} \left(\frac{dc}{dr} \right)_{r=r_s}, \qquad \text{(LI, 3—13)}$$

rezultat care, cu ajutorul funcției $c(r)$ dată de relația (LI, 3 — 9), devine :

$$\eta = \frac{1}{\omega_s} \left(\frac{1}{\operatorname{tgh} 3\omega_s} - \frac{1}{3\omega_s} \right). \qquad \text{(LI, 3—14)}$$

Ecuația (LI, 3—5), cu factorul de eficacitate dat de relația (LI, 3—14), ia forma :

$$r_p = \frac{1}{\omega_s} \left(\frac{1}{\operatorname{tgh} 3\omega_s} - \frac{1}{3\omega_s} \right) k_1 c_s. \qquad \text{(LI, 3—15)}$$

Aceste ultime formule reprezintă de fapt rezultatele căutate ce redau legăturile dintre factorul de eficacitate și viteza de reacție în pastilă, de constanta cinetică a reacției și de difuzivitatea efectivă. În figura LI —4 se redă curba $\eta(\omega_s)$, stabilită pe baza relației (LI, 3—14)[1]). Se observă cu ușurință că pentru valori mici ale mărimii adimensionale ω_s (pastile de dimensiuni reduse, valori mari ale difuzivității efective și valori reduse ale vitezei de reacție), $\eta = 1$ și reacția se desfășoară în domeniul cinetic

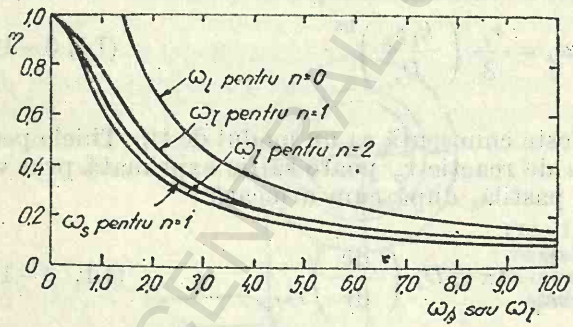


Fig. LI — 4. — Curbe $\eta(\omega)$ pentru granule sferice și discuri cilindrice de catalizator, corespunzătoare la diferite valori ale ordinului de reacție n.

intern. Valorile mari ale modulului tip Thiele, ω_s, (dimensiuni mari ale pastilelor de catalizator, difuzivități efective reduse și constante cinetice apreciabile), pentru care $\eta < 1$, condiționează desfășurarea procesului în regimul de difuzie intern. Este de așteptat deci, ca regimul de difuzie intern să fie cu atît mai avantajat cu cît catalizatorul ce prezintă o structură poroasă este mai activ.

Pentru pastile de catalizator avînd forma de discuri cilindrice cu fețe plane, în care reactanții au acces doar prin una din fețe, un tratament

[1]) J. M. Smith, op.cit., p. 431— 434.

analog al difuziei interne a condus la următoarea formulă pentru factorul de eficacitate[1,2]).

$$\eta = \frac{\operatorname{tgh} \omega_l}{\omega_l}, \qquad \text{(LI, 3—16)}$$

în care

$$\omega_l = l\left(\frac{k_1 \rho_p}{D_e}\right)^{1/2}, \qquad \text{(LI, 3—17)}$$

l fiind grosimea discului. În figura LI—4 se redau de asemenea dependenţa $\eta(\omega_l)$, potrivit relaţiei (LI, 3—16), precum şi curbele $\eta(\omega_l)$ corespunzătoare unor reacţii ireversibile de ordinul 0 şi ordinul 2, formula generală de calcul a modulului tip Thiele, ω_l, avînd forma:

$$\omega_l = l\left(\frac{k_n c_s^{n-1} \rho_p}{D_e}\right)^{1/2}, \qquad \text{(LI, 3—18)}$$

în care n reprezintă ordinul de reacţie.

Rezultatele obţinute pot fi generalizate cu uşurinţă şi pentru reacţiile reversibile.

Din figura LI—4 se observă că pentru $\omega_s \leqslant \frac{1}{3}$ sau $\omega_l \leqslant \frac{1}{3}$, $\eta \geqslant 0{,}9$. Practic, pentru $\omega \leqslant \frac{1}{3}$, $\eta \simeq 1$. Ţinînd seama de semnificaţia modulului tip Thiele pentru pastile sferice, de exemplu, observaţia anterioară ne conduce la inegalitatea[3]):

$$r_s^2 \frac{k_1 \rho_p}{D_e} \leqslant 1 \qquad \text{(LI, 3—19)}$$

sau, ţinînd seama că, pentru $\eta = 1$, potrivit ecuaţiei (LI, 3—5), $k_1 = \frac{r_p}{c_s}$, din (LI, 3—19) se obţine:

$$r_s^2 \frac{r_p \rho_p}{c_s D_e} \leqslant 1. \qquad \text{(LI, 3—20)}$$

Inegalitatea (LI, 3—20) reprezintă de fapt un criteriu de desfăşurare a reacţiilor catalitice în regim cinetic. Într-adevăr, procesul se desfăşoară în regim cinetic numai dacă această inegalitate este satisfăcută. În caz contrar, este necesară luarea în considerare a rezistenţelor de difuzie internă.

---

[1]) J. M. Smith, op. cit., p. 431—434.
[2]) R. Aris, *Chem.Eng.Sci.*, **6**, 262 (1957).
[3]) P. B. Weisz, *Z.phys.Chem., Frankfurt*, **11**, 1 (1957).

Avînd în vedere că pentru domeniul considerat de valori ale parametrilor adimensionali ω_s sau ω_l, curbele $\eta(\omega)$ practic coincid, pentru $n = 1, 2, 3$, criteriul prezentat este independent de valoarea ordinului de reacție dacă $n > 1$.

Pentru cazurile de neîndeplinire a condiției (LI, 3—20), se impune determinarea factorului de eficacitate. Unul din procedeele cele mai simple de determinare a acestei mărimi constă în compararea vitezelor de reacție $(r_p)_1$, pentru catalizatorul cercetat sub formă de pastile cu dimensiuni date, și $(r_p)_2$, pentru același catalizator sub formă de pastile avînd dimensiuni foarte reduse, la limită sub formă de pulbere nepresată, pentru care $\eta_2 = 1$. Pe baza ecuației (LI, 3—4), între cele două viteze măsurate se poate stabili relația:

$$\frac{(r_p)_1}{(r_p)_2} = \frac{\eta_1 f(c_1)_1}{1 \cdot f(c_1)_2}$$

ce permite obținerea factorului de eficacitate η_1 dacă se cunosc concentrațiile superficiale $(c_s)_1$ și $(c_s)_2$ [respectiv, dacă $(c_s)_1 \neq (c_s)_2$]. Concentrațiile superficiale ale reactanților sînt egale cu cele din gazul care interacționează cu catalizatorul dacă nu există limitări de difuzie externă, sau, dacă există asemenea limitări, pot fi evaluate după procedeul sugerat în primul paragraf al acestui capitol.

Valorile astfel determinate ale factorului de eficacitate pot fi confruntate cu valorile calculate ale acestei mărimi. Într-adevăr, din viteza de reacție măsurată se poate găsi constanta cinetică k_n. Dacă se cunoaște și valoarea difuzivității efective, D_e, cu ajutorul formulei (LI, 3—18) se poate calcula valoarea modulului tip Thiele ω_l. Odată cunoscută această valoare, prin aplicarea formulei (LI, 3—16) se calculează valoarea factorului de eficacitate η. Redăm în tabloul LI—1 valorile experimentale și calculate ale factorului de eficacitate pentru transformarea catalitică

$$o\,H_2 \rightleftharpoons p\,H_2$$

mijlocită la — 196°C, de catalizatori de NiO sub formă de discuri cilindrice cu o singură față accesibilă gazului reactant, avînd diferite densități[1].

TABLOUL LI—1

Comparație între valorile experimentale și calculate ale factorului de eficacitate pentru transformarea $o\,H_2 \rightleftarrows p\,H_2$ *mijlocită de NiO*

ρ_p, g · cm^{-3}	D_e, cm^2 · s^{-1}	ω_l'*	$\eta_{exper.}$	$\eta_{calc.}$
1,09	0,029	3,2	0,27	0,30
1,33	0,017	4,6	0,19	0,21
1,58	0,013	5,7	0,16	0,17

* ω_l' reprezintă modulul de tip Thiele corectat pentru reversibilitatea reacției.

[1] J. M. Smith, op.cit., p. 441.
M. R. Rao, N. Wakao, J. M. Smith, *Ind.Eng.Chem.*, 3, 127 (1964).

Să considerăm acum procese puternic limitate de difuzie pentru care $\omega_s > 5$ [1]. În acest domeniu de valori ale modulului tip Thiele, după cum se vede din figura LI—4, $\eta < 0{,}2$, şi dependenţa $\eta(\omega_s)$, în locul relaţiei (LI, 3—14), poate fi aproximată prin relaţia :

$$\eta = \frac{1}{\omega_s}. \qquad \text{(LI, 3—22)}$$

Avînd în vedere semnificaţia mărimii adimensionale ω_s, pentru valori ale ordinului de reacţie egale cu unu şi doi, din (LI, 3—22) se obţin, respectiv :

$$\eta_1 = \frac{3}{r_s}\left(\frac{D_e}{k_1 \rho_p}\right)^{1/2}, \qquad \text{(LI, 3—23)}$$

$$\eta_2 = \frac{3}{r_s}\left(\frac{D_e}{k_2 \rho_p c_s}\right)^{1/2}. \qquad \text{(LI, 3—24)}$$

Aplicînd acum ecuaţia (LI, 3—4), rezultă :

$$(r_p)_1 = \frac{3 c_s}{r_s}\left(\frac{D_e k_1}{\rho_p}\right)^{1/2}, \qquad \text{(LI, 3—25)}$$

$$(r_p)_2 = \frac{3 c_s^{3/2}}{r_s}\left(\frac{D_e k_2}{\rho_p}\right)^{1/2} \qquad \text{(LI, 3—26)}$$

sau, ţinînd seama de dependenţa constantelor cinetice de temperatură, (dependenţa difuzivităţii efective de temperatură fiind comparativ neglijabilă), relaţiile (LI, 3—25) şi (LI, 3—26) devin :

$$(r_p)_1 = \frac{3 (A_1)^{1/2} c_s}{r_s}\left(\frac{D_e}{\rho_p}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{2RT}}, \qquad \text{(LI, 3—27)}$$

$$(r_p)_2 = \frac{3 (A)^{1/2} c_s^{3/2}}{r_s}\left(\frac{D_e}{\rho_p}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{2RT}}. \qquad \text{(LI, 3—28)}$$

Analiza acestor rezultate arată că, în domeniul de difuzie intern, valoarea energiei aparente de activare, $E*$, este egală cu jumătatea valorii energiei reale de activare, E $\left(E* = \frac{1}{2} E\right)$. Observăm de asemenea că, spre deosebire de domeniul cinetic, în domeniul de difuzie intern, viteza de reacţie variază invers proporţional cu raza pastilei de catalizator. În fine, relaţiile

[1] J. M. Smith, op. cit., p. 442—444.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(LI, 3—27) și (LI, 3—28) mai arată că, în cazul difuziei Knudsen pentru care difuzivitatea efectivă este independentă de presiune, valorile ordinului aparent de reacție corespunzătoare ordinelor reale 1 și 2 sînt 1 și 2/3, respectiv. Dacă difuzia în pori este preponderent moleculară, $D_e = \frac{\text{const.}}{P}$ și valorile ordinelor aparente de reacție devin 1/2, pentru ordinul real de reacție egal cu unitatea și 1, pentru ordinul real de reacție egal cu 2.

4. ASOCIEREA TRANSFERULUI DE MASĂ INTERN CU TRANSFERUL TERMIC INTERN ȘI CU REACȚIA CHIMICĂ

Dacă reacțiile ce au loc în pastilele de catalizator sînt însoțite de efecte termice importante, în evaluarea factorului de eficacitate trebuie să se țină seama și de transferul termic. Pentru a găsi dependența factorului de eficacitate, definit prin relația (LI, 3—3), de difuzivitatea efectivă, D_e, și conductivitatea termică efectivă, K_e, să considerăm ecuația bilanțului de energie într-o pastilă sferică:

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dT}{dr} - \frac{\rho_p k_1 c}{K_e}\Delta H = 0, \qquad \text{(LI, 4—1)}$$

în care ΔH reprezintă căldura de reacție, cu condițiile la limită:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dT}{dr} &= 0 \quad \text{pentru} \quad r = 0 \\ T &= T_s \quad \text{pentru} \quad r = r_s \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(LI, 4—2)}$$

analoagă ecuației bilanțului de masă (LI, 3—7) cu condițiile la limită (LI, 3—8). Prin eliminarea produsului $\rho_p k_1 c$ între ecuațiile (LI, 3—8) și (LI, 4—1), se obține:

$$D_e\left(\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dc}{dr}\right) = \frac{K_e}{\Delta H}\left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dT}{dr}\right), \qquad \text{(LI, 4—3)}$$

ecuație care poate fi pusă sub forma echivalentă:

$$D_e \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dc}{dr}\right) = \frac{K_e}{\Delta H}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dT}{dr}\right). \qquad \text{(LI, 4—4)}$$

Prin integrare succesivă de două ori, ținînd seama de prima și a doua condiție la limită, din (LI, 3—8) și (LI, 4—2), respectiv, se obține [1]:

$$T - T_s = \frac{\Delta H\, D_e}{K_e}(c - c_s), \qquad \text{(LI, 4—5)}$$

[1] G. Damkoehler, *Z.phys.Chem.*, A 193 (1943).

rezultat independent de forma ecuației cinetice, avînd în vedere eliminarea produsului $\rho_p k_1 c$.

Revenind acum la ecuația (LI, 3—7), să observăm că, potrivit legii lui Arrhenius, constanta cinetică k_1 poate fi pusă sub forma :

$$k_1 = A\, e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(LI, 4—6)}$$

în care T reprezintă temperatura locală în interiorul pastilei. Aceasta poate fi exprimată în funcție de temperatura de la suprafața pastilei cu ajutorul relației :

$$T = T_s + \Delta T. \qquad \text{(LI, 4—7)}$$

Ținînd seama de (LI, 4—7), relația (LI, 4—6) devine[1]) :

$$k_1 = (k_1)_s e^{\left(\frac{E}{RT_s}\frac{\Delta T}{T_s}\frac{1}{1+\frac{\Delta T}{T_s}}\right)}, \qquad \text{(LI, 4—8)}$$

unde

$$(k_1)_s = A\, e^{-\frac{E}{RT_s}}. \qquad \text{(LI, 4—9)}$$

Introducînd în (LI, 4—8) diferența ΔT, potrivit relației (LI, 4—5), rezultă :

$$k_1 = (k_1)_s\, e^{\left[\frac{\gamma\beta\left(\frac{c_s - c}{c_s}\right)}{1+\beta\left(\frac{c_s - c}{c_s}\right)}\right]}, \qquad \text{(LI, 4—10)}$$

în care

$$\gamma = \frac{E}{RT_s}, \qquad \text{(LI, 4—11)}$$

$$\beta = -\frac{\Delta H\, D_e c_s}{K_e T_s}. \qquad \text{(LI, 4—12)}$$

---

[1]) A. Clark, op.cit., p. 287—290.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuația (LI, 3—7), cu constanta cinetică k_1 dată de relația (LI, 4—10), ia forma :

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dc}{dr} - \frac{\rho_p (k_1)_s\, c}{D_e} e^{\left[\frac{\gamma\beta\left(\frac{c_s - c}{c_s}\right)}{1+\beta\left(\frac{c_s - c}{c_s}\right)}\right]} = 0. \quad \text{(LI, 4—13)}$$

Ecuația diferențială (LI, 4—13) cu condițiile la limită (LI, 3—8) a fost rezolvată numeric [1]). Rezultatele obținute pentru $\gamma = 20$ sînt prezentate într-o diagramă ce redă dependența dintre factorul de eficacitate η și triplul modulului de tip Thiele, $3\,\omega_s'$, pentru diferite valori ale parametrului β (fig. LI—5) [2]). Modulul de tip Thiele, ω_s', se definește prin relația :

$$\omega_s' = \frac{r_s}{3}\left[\frac{(k_1)_s\,\rho_p}{D_e}\right]^{1/2}. \quad \text{(LI, 4—14)}$$

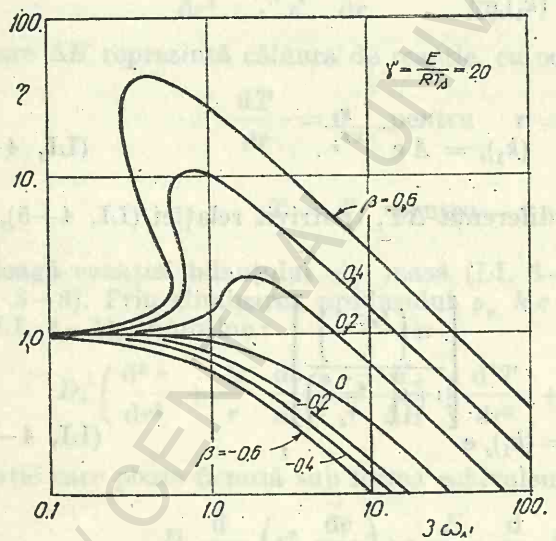


Fig. LI—5.—Curbe $\eta\,(3\omega_s')$ pentru $-0{,}6 < \beta < 0{,}6$ și $\gamma = 20$.

Pentru reacții exoterme, $\Delta H < 0$ și $\beta > 0$, astfel încît, după cum se vede din figura LI—5, există un domeniu de valori ale variabilei $3\,\omega_s'$ pentru care $\eta > 1$. Valorile supraunitare ale factorului de eficacitate indică valori crescute ale vitezei de reacție în interiorul pastilei de catalizator, dat fiind că temperatura locală este superioară temperaturii de la suprafața acesteia. Acest efect al temperaturii depășește efectul de scădere a

[1]) P. B. Weisz, J. S. Hicks, *Chem.Eng.Sci.*, **17**, 265 (1962).
[2]) J. M. Smith, op.cit., p. 447.

concentraţiei de la suprafaţă către interior, şi rezultatul global constă în creşterea activităţii pastilei. Trebuie însă menţionate şi unele efecte secundare nedorite ale conducerii procesului în condiţii pentru care factorul de eficacitate are valori supraunitare. Dintre acestea, menţionăm :

— sinterizarea şi dezactivarea catalizatorului,

— scăderea selectivităţii, în cazul cînd reacţiile secundare au energii de activare superioare faţă de reacţia principală.

Dacă reacţiile studiate sînt endoterme, din cauza scăderii temperaturii în interiorul pastilei şi a micşorării corespunzătoare a vitezei de reacţie, importanţa transferului de masă este mult diminuată.

Criteriul (LI, 3—20) a fost generalizat pentru condiţii neizoterme în forma [1] :

$$r_s^2 \frac{r_p \rho_p}{c_s D_e} e^{\frac{\gamma\beta}{1+\beta}} \leqslant 1, \qquad \text{(LI, 4—15)}$$

ce se obţine pentru reacţii ireversibile de ordinul unu. Respectarea inegalităţii (LI, 4—15) corespunde valorilor factorului de eficacitate apropiate de unitate şi, ca atare, desfăşurării reacţiei în regim cinetic. Pentru unele exemple de aplicare a criteriului (LI, 4—15), recomandăm celor interesaţi lucrarea lui Smith [2].

5. INFLUENŢA TRANSFERULUI DE MASĂ INTERN ASUPRA SELECTIVITĂŢII

În cadrul acestui paragraf, vom presupune că în sistem nu există rezistenţe externe ($c_s = c_v$) şi că difuzia internă se manifestă în condiţii izoterme. În asemenea condiţii, avînd în vedere relaţia (LI, 3—2), formula (LI, 3—5) conduce la următoarea ecuaţie a vitezei de reacţie, r_p :

$$r_p = \frac{3}{r_s} \left(\frac{k_1 D_e}{\rho_p} \right)^{1/2} c_v. \qquad \text{(LI, 5—1)}$$

Să considerăm acum două reacţii paralele :

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1} P_1 \\ B &\xrightarrow{k_2} P_2, \end{aligned} \qquad \text{(LI, 5—2)}$$

catalizatorul fiind selectiv în raport cu prima reacţie ($k_1 > k_2$), în care P_1 şi P_2 desemnează amestecuri ale produşilor de reacţie. Un exemplu de asemenea reacţie îl constituie dehidrogenarea selectivă a unui amestec

---

[1] B. P. Weisz, J. S. Hicks, op.cit. — Pentru $\gamma = 0$, criteriul (LI, 4—14) ia forma (LI, 3—20).

[2] J. M. Smith, op.cit., p. 449—452.

binar de hidrocarburi. Aplicînd relația de definiție a selectivității punctuale, (LI, 1—15), se obține [1]:

$$S_p = \frac{(r_p)_1}{(r_p)_2} \qquad \text{(LI, 5—3)}$$

sau, ținînd seama de (LI, 5—1),

$$S_p = \left[\frac{k_1 (D_A)_e}{k_2 (D_B)_e}\right]^{1/2} \frac{(c_A)_v}{(c_B)_v}. \qquad \text{(LI, 5—4)}$$

Presupunînd că $(D_A)_e \simeq (D_B)_e$, din (LI, 5—4) se obține:

$$S_p = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{1/2} \frac{(c_A)_v}{(c_B)_v}. \qquad \text{(LI, 5—5)}$$

Comparînd acest rezultat cu cel ce se obține în lipsa gradienților interni de concentrație,

$$S'_p = \frac{k_1}{k_2} \frac{(c_A)_v}{(c_B)_v}, \qquad \text{(LI, 5—6)}$$

se observă că în cazul sistemului considerat de reacții, selectivitatea este diminuată datorită difuziei interne.

În cazul sistemului de reacții paralele

$$\begin{array}{l} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \\ \mathrm{A} \\ \xrightarrow{k_2} \mathrm{C} \end{array} \qquad \text{(LI, 5—7)}$$

cum ar fi deshidratarea și dehidrogenarea alcoolilor, se observă cu ușurință că selectivitatea nu este modificată prin transfer de masă intern.

Pentru sistemul de reacții succesive

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C} \qquad \text{(LI, 5—8)}$$

(reprezentat, de exemplu, prin reacții succesive de oxidare sau hidrogenare), în care intermediarul B este produsul ce interesează, selectivitatea S se definește prin relația:

$$S = \frac{\dfrac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}t}}{-\dfrac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}} \qquad \text{(LI, 5—9)}$$

[1] J. M. Smith, op.cit., p. 453—457.

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau, întrucît:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \qquad \text{(LI, 5—10)}$$

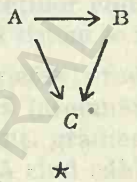
şi

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A, \qquad \text{(LI, 5—11)}$$

selectivitatea ia forma:

$$S = 1 - \frac{k_2 c_B}{k_1 c_A}, \qquad \text{(LI, 5—12)}$$

relaţie valabilă atît în cazul absenţei rezistenţelor de difuzie internă, cît şi pentru o anumită poziţie în interiorul pastilei catalitice, în cazul cînd asemenea rezistenţe există. Fenomenul de difuzie internă conduce la scăderea concentraţiei reactantului A şi acumularea reactantului B în interiorul pastilei de catalizator. Rezultă deci că, potrivit relaţiei (LI, 5—12), transferul de masă intern reduce selectivitatea în raport cu intermediarul B. Acesta, întîlnind rezistenţe de difuzie în tendinţa de a părăsi pastila de catalizator, se transformă în corpul C. Totul se petrece ca şi cum reactantul A s-ar transforma în produsul de reacţie C, nu numai prin intermediarul B, ci şi direct, potrivit schemei[1]:



(LI, 5—13)

★

În încheierea consideraţiilor referitoare la cinetica reacţiilor catalitice cu luarea în considerare a transferului de masă şi termic, prezentăm cîteva recomandări generale pentru stabilirea cineticii reale a unei anumite reacţii mijlocite de un catalizator dat[2].

Într-o primă etapă, este necesar să se determine concentraţiile superficiale, c_s, precum şi temperatura suprafeţei granulelor de catalizator. În acest scop, se utilizează formulele (LI, 1—2) şi (LI, 1—12) sau (LI, 1—13).

A doua etapă, mai dificilă, implică stabilirea ecuaţiei cinetice în care figurează concentraţiile şi temperaturile superficiale c_s şi T_s, respectiv. În acest scop, se procedează după cum urmează:

---

[1] M. Boudart, „Heterogeneous Catalysis", în „Physical Chemistry. An Advanced Treatise", ed. H. Eyring, D. Henderson şi W. Jost, New York, San Francisco, London, 1975, p. 403.

[2] J. M. Smith, op. cit., p. 468.

1) Se presupune o formă adecvată pentru funcția $f(c)$ în ecuația (LI, 3—4).

2) Pentru un anumit grup de valori c_s, T_s, r_p, se presupune o anumită valoare a factorului de eficacitate η.

3) Cu ajutorul curbei adecvate din figura LI—4, se obține valoarea modulului tip Thiele, iar din aceasta, cu ajutorul unei formule de tip (LI, 3—18), constanta cinetică k_n. Evident, această operație necesită cunoașterea difuzivității efective, D_e.

4) Cu ajutorul ecuației (LI, 3—4), se verifică dacă valoarea factorului de eficacitate astfel calculată coincide cu valoarea presupusă inițial.

5) Se repetă operațiile 2), 3) și 4), pentru alte grupuri de valori c_s, T_s, r_p. Dacă funcția $f(c)$ a fost corect aleasă, k_n trebuie să rămînă constantă pentru diferite valori ale concentrațiilor c_s, corespunzătoare aceleiași temperaturi.

6) Din reprezentarea grafică $\log k_n$, $\frac{1}{T}$, se obțin valorile energiei de activare și factorului preexponențial.

Procedeul poate fi aplicat și pentru cazurile cînd în sistem apar gradienți termici importanți. Evident, în asemenea condiții, sînt necesare date suplimentare ca, de exemplu, conductivitățile termice efective. Pentru evitarea complicațiilor generate de apariția gradienților termici, se recomandă ca în stabilirea cineticii reale să se opereze prin măsurători ale vitezei de reacție pe catalizatori constituiți din particule în stare de dispersie înaintată.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea a VI-a

CINETICA SISTEMELOR ÎN STARE NESTAȚIONARĂ

Un sistem în stare *staționară* nu se schimbă cu timpul. Potrivit acestei cerințe, un sistem *închis* în care au loc reacții chimice nu poate realiza riguros o asemenea stare. Gradienții de concentrație care se instituie, în general, în interiorul sistemului se modifică cu timpul. Numai sistemele *deschise* (în comunicație cu rezervoare foarte mari de masă, căldură ...) pot realiza stări staționare riguroase. În capitolele precedente am considerat însă ca stări staționare reacții și secvențe de reacții care aveau loc în sisteme închise. Se considerau, în realitate, stări *cuasi-staționare*, presupuse a diferi foarte puțin, prin cantități neglijabile, de adevăratele stări staționare.

În sistemele în care se petrec reacții chimice nu se poate atinge nici echilibrul de temperatură, chiar dacă pereții vasului de reacție sînt termostatați. Dacă reacția este exotermă, masa reactanților și a produșilor de reacție se menține la temperaturi mai ridicate decît pereții vasului, raport care se inversează în cazul reacțiilor endoterme. Totodată, gradienții de temperatură care se instituie în sistem se modifică cu timpul.

Numai în reacțiile încete (lente) gradienții de concentrație și de temperatură pot fi considerați fără însemnătate. În reacțiile exoterme, mai rapide, cum sînt reacțiile în lanț, gradienții de temperatură pot duce la o stare termică cuasi-staționară cînd căldura degajată de reacții este eliminată prin conducție, convecție și difuzie. Dacă procesul de eliminare nu poate împrăștia suficient de repede căldura de reacție, temperatura amestecului reactant crește, viteza de reacție se accelerează pentru ca reacția să se termine prin *explozie*.

Explozii pot fi inițiate și prin *aprinderea* unui amestec *gazos* exploziv (de hidrogen și oxigen, spre exemplu) printr-o scînteie electrică sau cu ajutorul unui corp cald, care constituie *surse de aprindere*. Acestea produc atomi și radicali liberi care pot acționa ca purtători de lanț în reacții explozive. Fluxul de purtători de lanț de la sursa de aprindere la straturile adiacente ale mediului exploziv, inițiază noi reacții chimice, luînd astfel naștere o zonă de *combustie* — o flacără — , care se propagă prin mediu. Această zonă constituie o undă în înțelesul larg al cuvîntului și se numește *undă de combustie* (sau de deflagrație).

Combustia debutează adesea cu o viteză spațială mică (cîțiva metri pe secundă) pentru a se accelera ulterior și a ajunge la viteze super-

sonice caracteristice pentru o a doua modalitate de explozie, numită *detonație*. Cele două moduri de explozie — combustia și detonația — diferă îndeosebi prin viteza de propagare a undelor caracteristice, *unda de detonație* propagîndu-se cu viteză mult mai mare decît unda de combustie.

Din aceste considerații se conturează următoarea ordine în care va fi prezentată materia acestei părți. Vor fi expuse mai întîi condițiile în care se produc exploziile și cele două modalități ale exploziei — combustia și detonația — pentru a trece apoi la propagarea undelor de combustie și de detonație. Acest program constituie, în mare măsură, o completare și dezvoltare a capitolului XII.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul LII

DESPRE EXPLOZII

Există două principale grupe de explozii : explozii termice şi explozii prin reacţii în lanţ. Într-o a treia grupă putem plasa exploziile cu caracter mixt, parţial termic şi parţial prin reacţii în lanţ. În toate cazurile, aprinderea apare cînd în evoluţia sistemului nu mai este posibilă o stare staţionară. Se spune atunci că sistemul a atins o *stare critică*. În asemenea condiţii, soluţiile ecuaţiei valabile pentru starea staţionară a distribuţiei de temperatură nu mai sînt compatibile cu datele fizice ale sistemului. Urmează deci să prezentăm mai întîi distribuţia temperaturii într-un sistem în care au loc reacţii chimice.

1. GRADIENŢI DE TEMPERATURĂ ÎN SISTEME REACTANTE

În absenţa fenomenului de convecţie, căldura absorbită de 1 cm^3 de gaz, de densitatea ρ şi căldura specifică c_v, în unitatea de timp este dată de produsul :

$$\rho\, c_v \frac{\partial T}{\partial t} .$$

Căldura propagată prin conducţie este dată de expresia :

$$\operatorname{div}(\chi \operatorname{grad} T),$$

care, cînd coeficientul de conductivitate termică χ nu variază cu temperatura devine :

$$\chi \nabla^2 T,$$

∇^2 fiind operatorul lui Laplace. Căldura degajată de reacţia chimică în unitatea de timp, este dată, la rîndul său, de produsul :

$$\alpha H ,$$

în care α este viteza de reacţie, iar H căldura molară de reacţie. Căldura absorbită de gaz fiind datorată conducţiei şi căldurii degajată în reacţia chimică, se poate scrie :

$$\rho\, c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \chi \nabla^2 T + \alpha H$$

sau :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\chi}{\rho c_v} \nabla^2 T + \frac{\alpha H}{\rho c_v} . \qquad \text{(L II, 1—1)}$$

BCU IAŞI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

Cantitatea $\frac{\chi}{\rho c_v}$ este numită difuzivitate, prin analogie cu coeficientul de difuzie din expresia gradientului de concentrație. Are dimensiunea $cm^2 . s^{-1}$.

Ecuația (LII, 1—1) redă distribuția temperaturii $T(x, y, z, t)$ în funcție de coordonate și de timp. Soluțiile sale depind, firește, de dimensiunile și forma vasului în care este conținut sistemul. Pentru un vas sferic, de rază r_0 temperatura $T = T(r, t)$ și, în coordonate sferice, laplaceianul devine :

$$\nabla^2 T = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rT) . \quad \text{(LII, 1—2)}$$

Ecuațiile de acest fel se pot rezolva mai ușor, dînd variabilelor forme adimensionale. Se dovedește adecvat următorul set de variabile adimensionale :

$$\vartheta = \frac{T}{T_0} - 1, \qquad x = \frac{r}{r_0} , \qquad \tau = \frac{x}{r_0^2 \rho c_v} t , \qquad \text{(LII, 1—3)}$$

unde T_0 reprezintă temperatura la pereții vasului ($r = r_0$), temperatură presupusă constantă. În urma introducerii noilor variabile, ecuația (LII, 1—1) ia forma :

$$x \frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 (x \vartheta)}{\partial x^2} + \lambda x , \qquad \text{(LII, 1—4)}$$

în care $\lambda = \frac{\alpha H r_0^2}{\chi T}$. În urma substituției $x\vartheta = \varphi$, rezultă

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \lambda x . \qquad \text{(LII, 1—5)}$$

Se obține astfel o ecuație liniară cu derivate parțiale de ordinul al doilea. Soluția sa, care depinde de condițiile la limită, $T(r_0, t) = T_0$ (constantă) sau $\varphi(1, \tau) = 0$, este dată de expresia :

$$\vartheta(x, t) = \frac{T(x, t) - T_0}{T_0} = \frac{\lambda}{6} \left[1 - x^2 + \frac{12}{\pi^2 x} \sum_1^\infty \frac{(-1)^n}{n^3} \sin(\pi n x) \, e^{-n^2 \pi^2 \tau} \right] . \qquad \text{(LII, 1—6)}$$

În centrul vasului, temperatura $T(0, t)$ este dată de ecuația :

$$\vartheta(0, t) = \frac{T(0, t) - T_0}{T_0} = \frac{\lambda}{6} \left[1 + \frac{1^2}{\pi^2} \sum_1^\infty \frac{(-1)^n}{n^2} \, e^{-n^2 \pi^2 \tau} \right] . \qquad \text{(LII, 1—7)}$$

Această ultimă ecuație dă diferența maximă de temperatură din vasul de reacție ; ea poate fi acceptată ca soluție în locul ecuației generale (LII, 1—6).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă t sau τ crește nedefinit, $e^{-n^2\pi^2\tau} \to 0$, suma din (LII, 1—6) se anulează și gradientul de temperatură din vasul de reacție devine parabolic:

$$\frac{T(x, \infty) - T_0}{T_0} = \frac{\lambda}{6}(1 - x^2) . \qquad \text{(LII, 1—8)}$$

Diferența maximă de temperatură este însă

$$\frac{T(0, \infty) - T_0}{T_0} = \frac{\lambda}{6} = \frac{\alpha H r_0^2}{6 \chi T_0} . \qquad \text{(LII, 1—9)}$$

Timpul t_s necesar pentru atingerea stării staționare poate fi aproximat prin condiția ca primul termen din seria care figurează în (LII, 1—7) să se reducă la $1/e$ din valoarea sa inițială, adică $e^{-\pi^2\tau} = e^{-1}$ $(n = 1)$, cînd $\tau = \frac{1}{\pi^2}$. Deci

$$t_s = \frac{r_0^2 \rho c_v}{\pi^2 \chi} . \qquad \text{(LII, 1—10)}$$

Pentru un gaz perfect, $\rho = \frac{M}{V}$, M fiind greutatea moleculară a gazului iar V, volumul său molar. Cum $PV = RT$ iar $Mc_v = C_V$, rezultă:

$$t_s = \frac{r_0^2 P C_V}{\pi^2 R T \chi} .$$

În condiții normale, $P = 1$ atm., $T = 273{,}1°K$, $R = 82{,}07$ cm^3·atm.; pentru capacitatea calorică C_V se poate lua $C_V = 6$ cal·mol^{-1} iar pentru χ, valoarea $7 \cdot 10^{-5}$ cal·cm^{-1}·s^{-1}·grad^{-1}. Introducînd aceste date în (LII, 1—10) se obține pentru t_s:

$$t_s \sim 0{,}4\ r_0^2 .$$

Într-un vas sferic de rază $r_0 = 5$ cm, $t_s \sim 10$ s: în sisteme gazoase starea staționară se instituie deci foarte repede.

Diferența maximă de temperatură este însă mai mare. Astfel, dacă într-un vas sferic cu raza de 5 cm are loc o reacție, în condiții normale de temperatură și presiune ($V = 22\,410$ cm^3), al cărei timp de înjumătățire este 1 oră (3 600 s) și căldura de reacție $H = 10$ kcal·mol^{-1}, constanta sa de viteză[1]) $\alpha = \frac{0{,}69}{3600} \sim 1{,}92 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}. Produsul αH ia atunci valoarea $\frac{1{,}94 \cdot 10^{-4} \times 10^4}{22\,400} = 8{,}55 \cdot 10^{-5}$ cal·cm^{-3}·s^{-1}. Înlocuind aceste valori în (LII, 1—9) și ținînd seamă de valoarea de mai sus a coeficientului χ rezultă:

$$T(0,\infty) - T(r_0) = 0{,}204\ r^2 = 5{,}1°C.$$

---

[1]) J. H. VAN'T HOFF, „Études de dynamique chimique".

Fără o convecție importantă în gazul reactant, se stabilește în sistem un gradient apreciabil de temperatură.

În soluții, timpul necesar pentru ca sistemul să ajungă la starea staționară este cu mult mai lung. În cele mai multe soluții și lichide, ρc_v variază între 0,3 și 1,0 cal $\cdot$ cm^{-3} $\cdot$ grad^{-1} iar χ, între 0,5 și 1,5 $\cdot 10^{-3}$ cal $\cdot$ cm^{-1} $\cdot$ s.$^{-1}$ grad^{-1}. Alegînd valorile medii de 0,6 cal $\cdot$ cm^{-3} $\cdot$ grad^{-1} și 1,0 $\cdot 10^{-3}$ cal $\cdot$ cm^{-1} $\cdot$ s^{-1}. grad^{-1}, se obține :

$$t_s \sim 60\ r_0^2 \text{ sec} = r_0^2 \text{ minute.}$$

Într-un vas sferic, cu raza de 5 cm (circa 500 cm^3), timpul necesar pentru a se ajunge la staționaritate este aproximativ de 25 minute. În acest interval de timp, convecția poate deveni mai eficientă decît difuzia.

Dacă în vas are loc o reacție chimică cu timp de înjumătățire egal cu 1 oră, $\alpha = \dfrac{0{,}69}{3600} = 1{,}92 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}. Presupunînd concentrația reactantului egală cu 0,05 mol^{-1} $\cdot$ l^{-1} $= 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ cm^{-3} și căldura de reacție $H = 10$ kcal $\cdot$ mol^{-1}, diferența maximă de temperatură devine :

$$T(0,\infty) - T(r_0) = 0{,}017\ r_0^2 \sim 0{,}42°\text{C}$$

dacă raza $r_0 = 5$ cm. Influența acestei diferențe asupra desfășurării fenomenelor în sistem este redusă.

2. EXPLOZIA TERMICĂ (AUTOAPRINDEREA)

Teoria calitativă a exploziei termice este atribuită obișnuit lui van't Hoff[1]) deși fusese formulată de Berthelot [2]) cu un an înaintea apariției binecunoscutelor „Études de dynamique chimique". Formularea cantitativă a teoriei este datorată lui Semenoff [3]) la baza căreia el a pus următoarele premise :

— viteza reacției chimice urmează legea lui Arrhenius,

— schimburile de căldură au loc prin conducție,

— temperatura este uniformă în întregul amestec reactant. Concluziile alineatului precedent justifică în mare măsură ultimele două premise.

Repartiția temperaturii într-un amestec reactant se stabilizează cînd viteza pierderii de căldură, prin conducție și convecție, a oricărui element de volum este egală cu viteza cu care ca este produsă prin reacția chimică din același volum. În caz că viteza pierderii de căldură nu poate compensa viteza sa de producere, o distribuție cuasi-staționară de temperatură devine imposibilă, temperatura amestecului crește exponențial și la fel viteza de reacție, procesul chimic se autoaccelerează, rezultînd în sfîrșit o *explozie termică*.

---

[1]) J. H. van't Hoff, „Études de dynamique chimique", 1884.

[2]) M. Berthelot, „Sur la force de matières explosives d'après la Thermochimie", Paris, 1883.

Pentru date istorice mai complete : R. Ben Aim, *J.chim.phys.*, 57, 683 (1960).

[3]) N. N. Semenoff, „Chemical Kinetics and Chains Reaction ", Oxford. 1935, p. 79.

Viteza cu care reacția din sistem produce căldură este dată de expresia :

$$\frac{\partial Q_r}{\partial t} = VHAf(c)\cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(LII, 2—1)}$$

în care V este volumul vasului de reacție, H este căldura molară de reacție iar E, energia de activare și A, factorul preexponențial din ecuația lui Arrhenius. Funcția $f(c)$ reprezintă dependența de concentrație a vitezei de reacție și are forma $f\,c) = c$ pentru reacții de ordinul întîi, $f(c) = c^2$, pentru reacții de ordinul al doilea, ...

Viteza de pierdere a căldurii la pereții vasului este de forma :

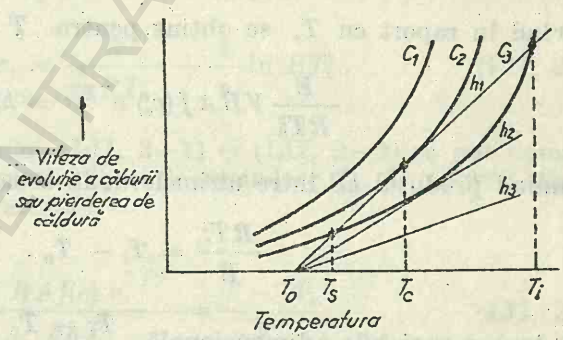
$$\frac{\partial Q_w}{\partial t} = hS(T - T)_0, \qquad \text{(LII, 2—2)}$$

unde h este coeficientul de transfer de căldură, S suprafața, iar T_0 temperatura pereților. Condiția limită de explozie implică egalitatea :

$$\left(\frac{\partial Q_r}{\partial t} = \frac{\partial Q_w}{\partial t}\right) \text{la} \quad T = T_c, \qquad \text{(LII, 2—3)}$$

în care T_c reprezintă *temperatura critică de explozie.*

În figura LII — 1 curbele C_1, C_2, C_3 reprezintă viteze de producere a căldurii, conform ecuației (LII, 1—1), în funcție de temperatură, coresFig. LII — 1. — Evoluția și pierderea căldurii în funcție de temperatură



punzînd la concentrații diferite ($C_1 > C_2 > C_3$). Dreptele h_1, h_2, h_3 redau vitezele de eliminare a căldurii prin pereții vasului pentru diferite valori ale coeficientului $h(h_1 > h_2 > h_3)$. La concentrații mici ale reactanților (curba C_3), temperatura urcă de la temperatura pereților T_0 odată cu amorsarea reacției iar viteza de pierdere a căldurii crește mai repede decît viteza cu care ea se produce. La o temperatură T_s cele două viteze se egalează : temperatura devine staționară și totodată stabilă deoarece la o ușoară deplasare de temperatură, sistemul tinde să se reîntoarcă la T_s.

Dreapta h_1 se intersectează cu curba C_3 și în punctul de temperatură T_i. Temperatura T_i este însă nestabilă și orice fluctuație, care reduce temperatura sub T_i, aduce sistemul în condiții în care viteza de răcire $\frac{\partial Q_w}{\partial t}$ depășește viteza de încălzire $\frac{\partial Q_r}{\partial t}$ și temperatura sistemului va descrește spre T_s. Orice fluctuație însă care urcă temperatura sistemului peste T_i va avea efect invers : viteza de încălzire fiind superioară vitezei de răcire, reacția se autoaccelerează și sistemul intră în *explozie termică*. Temperatura T_i este o *temperatură de autoaprindere* și orice proces care aduce temperatura de reacție deasupra temperaturii T_i va putea produce explozie termică, chiar dacă temperatura pereților rămîne la T_0.

În amestecurile reactante de concentrații suficient de ridicate (curba C_1) viteza producerii de căldură depășește viteza sa de pierdere. În asemenea condiții, amestecul va exploda totdeauna și o distribuție stabilă de temperatură nu este posibilă. Pentru o temperatură inițială dată T_0, există o concentrație minimă a reactanților la care explozia se mai poate produce. Cazul este ilustrat prin curba C_2 la care dreapta vitezei de răcire h_1 este tangentă. Sistemele cu concentrații superioare sînt totdeauna explozive pe cînd sistemele cu concentrații inferioare sînt stabile dar posedă o temperatură de autoaprindere.

Ținînd seama de aceste regularități se pot determina concentrația critică c_c și funcția $f(c_c)$ pentru condiții inițiale date. În acest scop să observăm mai întîi că pentru concentrația critică, ecuația (LII, 2—3) conduce la relația :

$$VHA f(c_c) e^{-\frac{E}{RT_c}} = hS(T_c - T_0). \qquad \text{(LII, 2—4)}$$

Derivînd în raport cu T, se obține pentru $T = T_c$:

$$\frac{E}{RT_0^2} VHA f(c_c) e^{-\frac{E}{RT_c}} = hS . \qquad \text{(LII, 2—5)}$$

Eliminînd produsul hS între ultimele două ecuații, rezultă :

$$\frac{RT_c^2}{E} = T_c - T_0 . \qquad \text{(LII, 2—6)}$$

Introducînd variabila adimensională $\frac{T_c - T_0}{T_0} = \vartheta_c$, se obține ecuația :

$$\vartheta_c = \frac{RT_0}{E}(1 + \vartheta_c)^2 \qquad \text{(LII, 2—7)}$$

sau

$$\vartheta_c^2 - \frac{1}{RT_0}(E - 2RT_0)\vartheta_c + 1 = 0 .$$

Neglijînd produsul $2RT_0$ față de E iar produsul rădăcinilor fiind egal cu unitatea, se obțin rădăcinile $\frac{E}{RT_0}$ și $\frac{RT_0}{E}$ dintre care numai ultima este compatibilă cu valoarea redusă a mărimii ϑ_c. Ținînd seamă de această rădăcină se poate obține o expresie care poate fi rezolvată în raport cu concentrații limită de explozie c_c. Mai întîi din (LII, 2—5) rezultă

$$f(c_c) = \frac{ShRT_0^2}{AVHE} e^{\frac{E}{RT_c}}. \qquad \text{(LII, 2—8)}$$

Cum $\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_0(1+\vartheta_c)} \sim \frac{1-\vartheta_c}{T_0}$ introducînd rădăcina variabilei ϑ_c se obține expresia :

$$f(c_c) = \frac{ShRT_0^2}{AVHEe} e^{\frac{E}{RT_0}}, \qquad \text{(LII, 2—9)}$$

logaritmînd și punînd $\frac{ShR}{AVHEe} = B$, rezultă :

$$\ln \frac{f(c)}{T_0^2} = \frac{E}{RT_0} + \ln B, \qquad \text{(LII, 2—10)}$$

în care pentru o reacție simplă de ordinul n, $f(c_c) = c_c^n$ și rezultatul devine :

$$\ln c_c = \frac{E}{nRT_0} + \frac{1}{n} \ln BT_0^2. \qquad \text{(LII, 2—11)}$$

Cu ajutorul ecuațiilor (LII, 2—1) și (LII, 2—2) se pot determina temperatura de staționaritate T_s și de aprindere T_c. În adevăr, din condiția de staționaritate rezultă :

$$\frac{VHAf(c)\, e^{-\frac{E}{RT}}}{ShT_0} = \frac{T - T_0}{T_0}. \qquad \text{(LII, 2—12)}$$

Cele două temperaturi sînt date de două din soluțiile acestei ecuații transcendente. Punînd $\frac{E}{RT_0} \frac{(T-T_0)}{T_0} = y$, ecuația devine :

$$\frac{EVHA\, f(c)\, e^{-\frac{E}{RT}}}{ShRT_0^2} = y. \qquad \text{(LII, 2—13)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Utilizînd aproximația $\frac{1}{T} \sim \frac{1}{T} + \frac{T - T_0}{T_0}$, valabilă pentru valori mici ale diferenței $\frac{T}{T_0} - 1$, se obține:

$$\frac{EVHA\, f(c)\, e^{-\frac{E}{RT_0}}}{ShRT_0^2} = y\, e^{T_0 y}. \qquad \text{(LII, 2—14)}$$

Expresia din stînga egalității fiind independentă de temperatură, se poate scrie:

$$y\, e^{T_0 y} = \beta',$$

β' fiind o cantitate care nu depinde de temperatură. De aici rezultă:

$$y\, e^{-y} = \frac{\beta'}{e^{-T_0}\, e^{-y^2}} = \beta. \qquad \text{(LII, 2—15)}$$

Vom presupune că, într-o primă aproximație nici β nu depinde de temperatură. Noua funcție ye^{-y} variază de la 0 la valoarea maximă $1/e$, pentru $y = 1$, după care începe să scadă, tinzînd spre zero. Pentru condiții nu prea îndepărtate de explozie, exponențiala din produsul ye^{-y} poate fi dezvoltată în serie în jurul valorii sale maxime. Rezultă succesiv:

$$y\left(1 - y + \frac{y^2}{2} - \ldots\right) = \beta,\quad y(2 - 2y + y^2) = 2\beta,\quad 2 - 2e\beta \sim (y-1)^2$$

sau:

$$y = 1 \pm (2 - 2e\beta)^{1/2}. \qquad \text{(LII, 2—16)}$$

Ținînd seamă de semnificarea lui y, rezultă următoarele două rădăcini:

$$\frac{T_i - T_0}{T_0} = \frac{RT_0}{E}\left[1 + (2 - 2e\beta)^{1/2}\right], \qquad \text{(LII, 2—17)}$$

$$\frac{T_s - T_0}{T_0} = \frac{RT_0}{E}\left[1 - (2 - 2e\beta)^{1/2}\right].$$

Valoarea maximă a mărimii β pentru care este posibilă o soluție este $1/e = 0{,}368$; ea corespunde limitei critice de explozie.

Modelul simplu, în care s-a presupus o temperatură uniformă în sistem, conduce la următoarea ecuație diferențială pentru viteza de variație a temperaturii:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Hf(c)A\, e^{-\frac{E}{RT}}}{\rho c_v} - \frac{Sh}{V\rho c_v}(T - T_0), \qquad \text{(LII, 2—18)}$$

care se obține știind că $V\rho c_v \frac{dT}{dt}$ este egală cu diferența dintre ecuațiile (LII, 2—1) și (LII, 2—2). Utilizînd aproximația (LII, 2—15) și variabilele adimensionale y și $\tau = \frac{Sh}{V\rho c_v}$, ecuația devine

$$\frac{dy}{d\tau} = \beta e^{-y} - y. \qquad \text{(LII, 2—19)}$$

Ecuația rezultată poate fi integrată numeric.[1]) Este însă avantajos să se folosească faptul că y variază de la 0, la $t = 0$, pînă la 1, la temperatura limită de explozie. În acest domeniu, e^y se poate aproxima prin funcția liniară $1 + (e - 1)y$ și ecuația (LII, 2—19) ia forma:

$$\frac{dy}{d\tau} \sim \beta - (1 + \beta - \beta e)\, y. \qquad \text{(LII, 2—20)}$$

Integrînd și ținînd seamă de condiția că $y = 0$ cînd $T = 0$, rezultă:

$$\ln\left[1 - \frac{1 + \beta - \beta e}{\beta} y\right] = -(1 + \beta - \beta e)\tau. \qquad \text{(LII, 2—21)}$$

Punînd $\frac{1 + \beta - \beta e}{\beta} = k$, rezultă:

$$\ln(1 - ky) = -k\beta\tau.$$

În condiții critice de explozie, $\beta = \frac{1}{e}$, k ia valoarea unitate și relația precedentă conduce la rezultatul:

$$\tau = -e \ln(1 - y). \qquad \text{(LII, 2—22)}$$

Timpul necesar pentru apropierea de limita critică de explozie constituie *perioada de inducție*. Din ecuația precedentă se poate evalua timpul necesar pentru o apropiere de 90 sau 99 procente de această limită. Se obține pentru τ o valoare de ordinul e; atunci $t_c \sim \frac{V\rho c_v}{Sh}$. Valorile experimentale sînt cuprinse între 2 și 10 secunde. Rice a arătat că dependența intervalului t_c de diferiți parametri este în acord calitativ cu cerințele teoriei.

Ecuațiile lui Semenoff deduse mai înainte au fost confirmate de Sagulin[2]) pentru presiunea critică de explozie a reacției $H_2 + Cl_2$, de Rice[3]) și colaboratorii pentru explozia azometanului și etilazidei, iar de Frank-Kamenetski[4]) pentru exploziile H_2S, N_2O și C_2H_2.

---

[1]) O. K. Rice, *J.Chim.Phys.*, **8**, 727 (1940).
[2]) A. Sagulin, *Z.phys.Chem.*, B, **1**, 275 (1928).
[3]) A. O. Allan, O. K. Rice, *J.Am.Chem.Soc.*, **57**, 310 (1935); O.K. Rice, ibid., **57**, 2212 (1935).
[4]) D. A. Frank-Kamenetski, „Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics", Princeton, 1955, trad. din l. rusă.

Într-o abordare mai realistă a condițiilor de explozie a fost considerată distribuția temperaturii în amestecul reactant în locul unei temperaturi uniforme. Se pleacă în acest scop de la ecuația (LII, 1—1):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\chi}{\rho c_v} \nabla^2 T + \frac{AH f(c)\, e^{-\frac{E}{RT}}}{\rho c_v}, \qquad \text{(LII, 2—23)}$$

în care ultimul termen a fost înlocuit prin viteza de încălzire pe unitatea de volum dată de ecuația (LII, 2—1). În stare staționară $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ și ecuația precedentă devine:

$$\nabla^2 T = -\frac{AH f(c)\, e^{-\frac{E}{RT}}}{\chi}. \qquad \text{(LII, 2—24)}$$

Punînd: $\delta = \frac{AHr_0^2 f(c)}{\chi} \frac{E}{RT_0^2} e^{-\frac{E}{RT_0}}$, $\psi_0 = \frac{E}{RT_0^2}(T_1 - T_0)$, unde T_1 este temperatura reactorului presupus sferic, de rază r_0. Făcînd schimbarea de variabilă:

$$\eta = \frac{\chi}{r}\sqrt{\delta\, e^{\psi_0}}, \qquad \psi = \frac{E}{RT_0^2}(T_1 - T)$$

ecuația (LII, 2—24) ia forma[1]):

$$\frac{1}{\eta^2}\frac{d}{d\eta}\left(\eta^2 \frac{d\psi}{d\eta}\right) = e^{-\psi}. \qquad \text{(LII, 2—25)}$$

Ecuația urmează să satisfacă condițiile la limită:

— în centrul reactorului: $\eta = 0$, $\psi = 0$, $\frac{d\psi}{d\eta} = 0$;

— la pereți: $\psi = \psi_0 = \frac{E}{RT_0^2}(T_1 - T_0)$, $\eta = \eta_0 = \sqrt{\delta\, e^{\psi_0}}$.

Frank-Kamenetski a căutat o soluție ecuației (LII, 2—25) care să satisfacă prima condiție, sub forma unei serii numerice, în vecinătatea mărimii $\eta = 0$:

$$\psi = \frac{1}{6}\eta^2 - \frac{1}{120}\eta^4 + \frac{1}{1890}\eta^6 - \ldots$$

---

[1]) P. L. Chambre, *J. Chim. Phys.*, 20, 1795 (1952).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin integrare se determină perechi de valori η și ψ care satisfac a doua condiție la limită. Se obțin expresiile:

$$\delta = \eta_0^2 \, e^{-\psi_0}, \quad \psi_0 = \frac{E}{RT_0^2}(T_1 - T_0). \qquad \text{(LII, 2—26)}$$

Frank-Kamenetski a calculat diferitele valori posibile pentru δ și a constatat că acesta prezintă un maxim, egal cu 3,32. Pentru valori superioare condiția de limită nu mai este îndeplinită și ecuația stării staționare nu mai poate avea soluții. Valoarea:

$$\delta_c = 3{,}32 \qquad \text{(LII, 2—27)}$$

corespunde deci la condițiile critice și astfel:

$$\delta_c = \frac{AHr_0^2 f(c)}{\chi} \cdot \frac{E}{RT_0^2} e^{-\frac{E}{RT_0}} = 3{,}32. \qquad \text{(LII, 2—28)}$$

Pentru o comparație cu modelul simplu în care temperatura sistemului este presupusă uniformă, să înlocuim $f(c)$ prin expresia sa din (LII, 2—8), cînd rezultă:

$$\delta' = \frac{Sr_0}{Ve} \frac{hr_0}{\chi}.$$

Pentru un vas sferic $\left(S = 4\pi r_0^2;\ V = \frac{4}{3}\pi r_0^3\right)$, acest rezultat devine:

$$\delta_c' = \frac{3}{e} \frac{hr_0}{\chi}. \qquad \text{(LII, 2—29)}$$

Raportul adimensional $\frac{hr_0}{\chi}$ cunoscut ca *indice Nusselt* are valoarea 6 pentru sisteme cu convecție laminară. Pentru a regăsi condiția (LII 2—27) este suficient să punem $h = 3\frac{\chi}{r_0}$. De notat de asemenea că valoarea 6 pentru δ' din sistemele simple $\left(\frac{3}{e} \sim 1\right)$ în care convecția laminară este permisă, nu diferă mult de 3,32, calculat pentru conducția pură.

Cele mai ample cercetări privind modelul de conducție al energiilor termice au fost efectuate de Vanpée[1]) pentru exploziile amestecului $CH_2O + O_2$. Utilizînd adaosuri de He și Ar și vase de diferite diametre a putut verifica dependența limitelor critice de explozie de dimensiunile vasului și de conductibilitatea termică a amestecului gazos. A verificat de asemenea valoarea parametrului critic δ_c pentru vase cilindrice.

---

[1]) M. Vanpée, *Bull.Soc.Chim.Belges*, **64**, 235 (1955).

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. EXPLOZII PRIN REACȚII ÎN LANȚ

Teoria exploziei prin reacții în lanț a fost dezvoltată în cea mai mare parte de Semenoff, în cadrul concepției despre reacțiile în lanț ramificat [1]). În asemenea reacții o concentrație staționară este posibilă numai dacă efectul ramificării este compensat sau depășit de procesul de rupere a lanțului. În caz contrar, numărul radicalilor reactivi continuă să crească și la fel viteza de reacție. Dacă reacțiile la care participă radicalii n-ar fi însoțite de efecte termice, *explozia* rezultată ar fi *izotermă*. În realitate, aceste reacții sînt exoterme și odată cu nestaționaritatea concentrației radicalilor, se poate produce și un dezechilibru între căldura degajată în sistem și căldura transmisă mediului exterior. Se pare deci că, explozii riguros izoterme sînt imposibile. Totuși, într-o primă aproximație vom utiliza ecuații care implică în principiu existența exploziilor izoterme. Vom presupune că reacțiile au loc în sistem la temperatură constantă și că pot evolua spre explozie numai dacă efectul ramificării depășește terminarea lanțului.

Viteza cu care variază concentrația n a purtătorilor de lanț este dată de ecuația diferențială:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n + \varphi n + n_0 , \qquad \text{(LII, 3—1)}$$

în care D, presupus constant, reprezintă coeficientul de difuzie spre perete al purtătorilor de lanț, φ factorul de ramificare, iar n_0 viteza de inițiere a lanțului. S-au neglijat variația temperaturii și consumul de purtători de lanț în procesul chimic. Condiția de staționaritate $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$, devine:

$$D\nabla^2 n + \varphi n + n_0 = 0 . \qquad \text{(LII, 3—2)}$$

Semenoff a rezolvat această ecuație pentru un reactor plan. Aici se va efectua calculul pentru un reactor sferic. În acest caz, laplaceianul devine:

$$\nabla^2 n = \frac{1}{x^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(x^2\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right),$$

x fiind distanța de la centrul reactorului. Punînd $n(x) = \frac{Z}{x}$, ecuația precedentă ia forma:

$$\nabla^2 n = \frac{1}{x}\frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}x^2} .$$

Pentru condiția de staționaritate se obține:

$$D\frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}x^2} + \varphi Z + n_0 x = 0 . \qquad \text{(LII, 3—3)}$$

[1]) Cap. XII, 5.

Este o ecuaţie liniară şi omogenă. Pentru $\varphi > 0$ integrala sa este

$$Z = A \sin x \sqrt{\frac{\varphi}{D}} - \frac{n_0}{\varphi} x .$$

De aici :

$$n(x) = A \frac{\sin x \sqrt{\frac{\varphi}{D}}}{x} - \frac{n_0}{\varphi} . \qquad \text{(LII, 3—4)}$$

Constanta A poate fi calculată punînd condiţia ca la perete ($x = r$, r fiind raza reactorului sferic), purtătorii de lanţ să fie distruşi, adică $n(r) = 0$. Atunci :

$$A = \frac{\frac{n_0}{\varphi} r}{\sin r \sqrt{\frac{\varphi}{D}}}$$

şi (LII, 3—4) devine :

$$n(x) = \frac{n_0}{\varphi} \left(\frac{\mathrm{r} \sin x \sqrt{\frac{\varphi}{D}}}{x \sin r \sqrt{\frac{\varphi}{D}}} - 1 \right) . \qquad \text{(LII, 3—5)}$$

Această soluţie trebuie să rămînă pozitivă şi finită pentru toate valorile x cuprinse între 0 şi r.

Numitorul se anulează şi $n(x)$ ia valoare infinit de mare, cînd :

$$r \sqrt{\frac{\varphi}{D}} = k\pi , \qquad k = 1, 2, 3, \ldots$$

De aici condiţia critică ($k = 1$) :

$$\varphi = \frac{\pi^2}{r^2} D , \qquad \text{(LII, 3—6)}$$

condiţie dedusă deja de Bursian şi Sorokin[1]).

Se poate arăta [2]) că pentru valori ale expresiei $r \sqrt{\frac{\varphi}{D}}$ cuprinse între 0 şi π, $n(x)$ are valori pozitive şi o stare staţionară este posibilă Pentru alte valori ale expresiei, $n(x)$ ia valori negative şi o stare staţionară a sistemului devine imposibilă. Pentru un reactor sferic expresia (LII, 3—6) reprezintă deci adevărata condiţie critică.

---

[1]) V. Bursian, V. Sorokin, *Z.phys.Chem.*, B, **12**, 247 (1933).
[2]) R. Ben Aim, *J.Chem.phys. et de phys. Chim.biol.*, **57**, 683 (1960).

4. EXPLOZII TERMICE ȘI PRIN REACȚII ÎN LANȚ

Am menționat mai înainte că o explozie izotermă, prin simplă reacție în lanț, nu este riguros posibilă. Reacțiile în lanț se îmbină în realitate cu ridicarea temperaturii sistemului, devenind reacții în lanț neizoterme iar exploziile corespunzătoare prezintă un caracter mixt : termic și prin reacții în lanț.

Condiția de staționaritate se obține acum din îmbinarea ecuațiilor (LII, 3—1) și (LII, 1—1) care pot fi scrise sub forma :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n + n\,\varphi(T) + n_0(T), \qquad \text{(LII, 4—1)}$$

$$\rho\, c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \chi\nabla^2 T + [n\varphi(T) + n_0(T)]E_c, \qquad \text{(LII, 4—2)}$$

E_c fiind căldura de reacție. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute. Termenul în E_c înlocuiește produsul αH din ecuația (LII, 1—1). Formînd diferența dintre (LII, 4—1) și (LII, 4—2), rezultă :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(n - \frac{\rho c_v}{E_c} T\right) = \nabla^2\left(Dn - \frac{\chi}{E_c} T\right). \qquad \text{(LII, 4—3)}$$

Din teoria cinetică a gazelor se cunosc formulele[1]) :

$$\chi = \eta\, c_v, \qquad D = \frac{\eta}{\rho},$$

în care η este viscozitatea. Mărimile η, ρ, c_v și χ se referă la amestecul reactant. Introducînd ultimele relații în (LII, 4—3) se obține expresia :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(n - \frac{\rho c_v}{E_c} T\right) = \eta\nabla^2\left(\frac{n}{\rho} - \frac{c_v}{E_c} T\right)$$

sau

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{n}{\rho} - \frac{c_v}{E_c} T\right) = D\nabla^2\left(\frac{n}{\rho} - \frac{c_v}{E_c} T\right).$$

Sub operația de derivare se poate adăuga o constantă T_0, fără a schimba valoarea expresiei, cînd ecuația precedentă devine :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{n}{\rho} - \frac{c_v}{E_c}(T - T_0)\right] = D\nabla^2\left[\frac{n}{\rho} - \frac{c_v}{E_c}(T - T_0)\right], \qquad \text{(LII, 4—4)}$$

T_0 fiind temperatura inițială, presupusă uniformă în amestecul reactiv. Punînd $Z = \frac{n}{\rho} - \frac{c_v}{E_c}(T - T_0)$, rezultă :

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = D\nabla^2 Z. \qquad \text{(LII, 4—5)}$$

---

[1]) Vol. II, 1, formulele (III, 7—9) și (III, 8—4).

BCU IAȘI - CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Este ecuaţia de propagare a căldurii într-un sistem fără surse calorifice. Condiţiile iniţiale sînt :

$$n = 0, \quad T - T_0 = 0,$$

deci $Z = 0$. La pereţi, vom admite că, concentraţia în purtători de lanţ şi variaţia de temperatură rămîn nule. Regăsim din nou $Z = 0$. Soluţia ecuaţiei (LII, 4—5) fiind astfel $Z = 0$, rezultă relaţia importantă :

$$\frac{n}{\rho} = \frac{c_v}{E_c}(T - T_0). \qquad \text{LII, 4—6)}$$

De reţinut că această relaţie îşi păstrează valablitatea numai atît timp cît n şi $T - T_0$ sînt egale cu zero la pereţi, iar reacţia în lanţ este amorsată prin crearea, în momentul iniţial, a n° purtători de lanţ.

Punînd

$$\frac{n}{\rho} = \frac{c_v}{T}(T - T_0) = X, \frac{n_0(T)}{\rho} = X_0(X), \qquad \text{(LII, 4—7)}$$

ecuaţiile (LII, 4—1) şi (LII, 4—2) iau ambele aceeaşi formă :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D\nabla^2 X + X\varphi(X) + X_0(X). \qquad \text{(LII, 4—8)}$$

Ecuaţiile diferenţiale (LII 4—1) şi (LII, 4—2) au fost astfel înlocuite prin ecuaţia (LII, 4—8), cu o singură necunoscută X, care poate fi exprimată uşor în funcţie de n şi T.

Pentru starea staţionară vom avea :

$$D\nabla^2 X + X\varphi(X) + X_0(X) = 0. \qquad \text{(LII, 4—9)}$$

Exprimînd variabila X în funcţie de temperatură se obţine :

$$\chi\nabla^2 T + \rho c_v(T - T_0)\varphi(T) + E_c n^0(T) = 0. \qquad \text{(LII, 4—10)}$$

Primul termen reprezintă pierderea de căldură la pereţi. Dacă reluăm ipoteza simplificatoare introdusă de Semenoff în teoria exploziei termice, potrivit căreia temperatura este uniformă în întregul reactor, putem reprezenta pierderea de căldură la pereţi prin expresia (LII, 2—2)

$$hS(T - T_0), \qquad \text{(LII, 4—11)}$$

iar $\chi\nabla^2 T = 0$. Ceilalţi termeni din (LII, 4—10) reprezintă producerea de căldură prin reacţie chimică. Pentru un reactor de volumul V, aceasta este :

$$[\rho c_v(T - T_0)\varphi + E_c n^0]V. \qquad \text{(LII, 4—12)}$$

Ecuaţia (LII, 4—10) ia astfel forma simplă :

$$-hS(T - T_0) + [\rho c_v(T - T_0)\varphi + E_c n^0]V = 0 \qquad \text{(LII, 4—13)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

După o îndelungată evoluție a sistemului, cînd acesta se apropie de starea critică, termenul $E_c n^0$, care reprezintă reacția de inițiere a lanțului, poate fi neglijat. Ecuația (LII, 4—13) devine astfel :

$$-hS + \rho c_v \varphi(T) V = 0 , \qquad \text{(LII, 4—14)}$$

de unde :

$$\varphi(T) = \frac{h}{\rho c_v} \cdot \frac{S}{V} . \qquad \text{(LII, 4—15)}$$

Deoarece factorul de ramificare $\varphi(T)$ poate fi reprezentat în funcție de T, printr-o ecuație de forma Arrhenius :

$$\varphi(T) = A\, e^{-\frac{E}{RT}} ,$$

că orice reacție chimică, el este pozitiv și crește cu temperatura. Dacă în condiții inițiale :

$$\varphi(T) > \frac{h}{\rho c_v} \cdot \frac{S}{V} ,$$

o stare staționară nu poate fi atinsă fiindcă relația (LII, 4—15) nu poate fi satisfăcută oricare ar fi $T > T_0$. Dacă dimpotrivă :

$$\varphi(T) < \frac{h}{\rho c_v} \cdot \frac{S}{V} ,$$

va exista totdeauna o temperatură $T_1 > T_0$ pentru care ecuația (LII, 4—15) să fie satisfăcută. Ecuația (LII, 4—15) reprezintă deci condiția critică.

Pentru a comparar acest rezultat cu condiția critică (LII, 2—6) pentru exploziile izoterme prin simple reacții în lanț, vom avea pentru un reactor sferic :

$$\frac{S}{V} = \frac{3}{r} .$$

Pe de altă parte, am văzut în LII.2 că $h = \frac{3\chi}{r}$. Deci :

$$\varphi(T) = \frac{9}{r^2} \frac{\chi}{\rho c_v} .$$

Cum $\chi = \eta c_v$ și $D = \frac{\eta}{\rho}$, $\frac{\chi}{c_v} = \eta$ și $\frac{\chi}{\rho c_v} = \frac{\eta}{\rho} = D$, rezultă :

$$\varphi(T) = \frac{9}{r^2} D . \qquad \text{(LII, 4—16)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este un rezultat foarte apropiat de condiția critică $\frac{\pi^2}{r^2} D$, calculată după teoria exploziei prin reacții în lanț izoterm.

★

În încheiere, redăm în tabloul LII—1 temperaturile de autoaprindere ale amestecurilor cîtorva combustibili cu aer și oxigen la presiunea atmosferică. Amestecurile cu oxigen sînt mai inflamabile decît cele cu aer. Amestecul de acetaldehidă și oxigen prezintă cea mai mică temperatură de autoaprindere.

TABLOUL LII — 1

Temperaturile de autoaprindere ale cîtorva combustibili

Combustibilul	Formula	Temperatura de autoaprindere, °C	
		Aer	Oxigen
Hidrogen	H_2	570	560
Oxid de carbon	CO	630	590
Metan	CH_4	580	555
Propan	C_3H_8	480	470
Ciclopropan	C_3H_6	500	455
Etilenă	C_2H_4	520	485
Acetilenă	C_2H_2	320	295
Eter metilic	CH_3OCH_3	350	250
Acetaldehidă	CH_3CHO	230	150
Clorură de metilen	CH_2Cl_2	650	605
Clorură de etil	C_2H_5Cl	505	470
Tricloretilen	C_2HCl_3	460	420

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul LIII

FLĂCĂRI. PROPAGAREA FLĂCĂRII

Cînd cu ajutorul unei surse de aprindere (scînteie, corp cald..) se provoacă aprinderea locală a unui amestec gazos de combustibil și comburant, în proporții anumite, o combustie (ardere) vie se propagă, cu viteză determinată, în toată masa gazoasă. Se poate percepe o zonă îngustă care separă regiunea gazului nears de aceea a gazului consumat. Această zonă care constituie *frontul flacării* este sediul reacțiilor chimice rapide care transformă compușii inițiali — reactanții — în produși finali — produșii de reacție. Flacăra este însoțită de o emisie luminoasă al cărei spectru caracterizează natura combustibilului și comburantului.

Vom numi deflagrație sau combustie fenomenul de propagare a arderii vii în amestecul nears. Explozia este un termen mai general care cuprinde atît deflagrația cît și detonația. Aceasta din urmă va forma obiectul capitolului următor. Aici ne vom ocupa numai de deflagrație și undele de deflagrație sau de combustie. Acestea se pot propaga fie într-un mediu în repaus, în regim de curgere laminară sau de curgere turbionară (turbulentă).

Înainte de a analiza propagarea flăcărilor, vom arunca o privire asupra fenomenelor de aprindere (inflamație).

1. APRINDERE. SURSE ȘI LIMITE DE APRINDERE

Scînteia electrică, corpurile calde și injecția de gaze calde sînt principalele surse de aprindere (igniție) a amestecurilor gazoase inflamabile. Prima este mai răspîndită și permite o evaluare mai comodă a energiei de aprindere.

Energia q transmisă printr-o scînteie depinde de caracteristicile circuitului electric. Pentru o scînteie dintr-un circuit inductiv ea este dată de relația :

$$q = \frac{LI^2}{2}, \qquad \text{(LIII, 1 — 1)}$$

în care L este coeficientul de self-inducție, I intensitatea curentului. Pentru scînteia de descărcare a unui condensator, energia q devine :

$$q = \frac{CE^2}{2}, \qquad \text{(LIII, 1—2)}$$

C fiind capacitatea condensatorului, iar E potențialul de descărcare.

Intervalul de timp în care este transmisă energia este mult mai scurt în al doilea caz : scînteia de descărcare a unui condensator este o sursă de aprindere mai eficace.

BCUIAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Determinările cele mai sistematice de energie de aprindere au fost efectuate de Lewis și colaboratorii săi[1]). Cînd electrode plane sînt încastrate în plăci izolante de sticlă, dispuse paralel, se constată că energia de aprindere atinge o valoare minimă pentru o anumită distanță între electrode. La o distanță mai mică, energia crește abrupt, ca urmare a *stingerii flăcării*: fig. LIII — 1. La distanțe mai mari între electrode decît

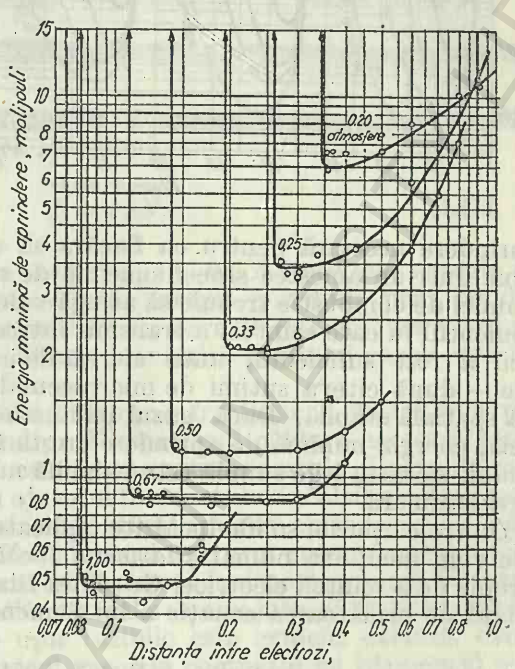


Fig. LIII — 1. — Energia minimă de aprindere în funcție de distanța dintre electrode și presiune, Amestec stoechiometric de metan și aer.

distanța de stingere, energia minimă de aprindere este aproape independentă de distanța dintre electrode, într-un domeniu larg de distanțe și de presiuni. Dincolo de acest domeniu energia minimă de aprindere crește cu distanța dintre electrode.

În figura LIII — 2 sînt date energiile minime de aprindere și distanțele de stingere pentru un amestec de metan, oxigen și azot, ca gaz inert, la presiunea de o atmosferă. De-a lungul fiecărei curbe, raportul dintre oxigen și gazul inert este constant; variază numai raportul dintre metan și celelalte două gaze. Presiunea totală a amestecului de gaze este menținută constantă. Măsurătorile au fost făcute la 25°C. Numeroase măsurători asemănătoare au fost efectuate și pentru alte amestecuri gazoase inflamabile, în prezența altor gaze inerte (He, A, CO_2) și la mai multe presiuni, cuprinse între 0,2—1 atm.

Teoria aprinderii prin scînteie electrică este complicată din cauza multor necunoscute privind difuzia și procesele chimice care au loc. Pentru scopul urmărit aici este suficient să subliniem că există o energie minimă

[1]) B. Lewis, G. von Elbe, „Combustion, Flames and Explosions in Gases", New York, London, 1961, p. 323.

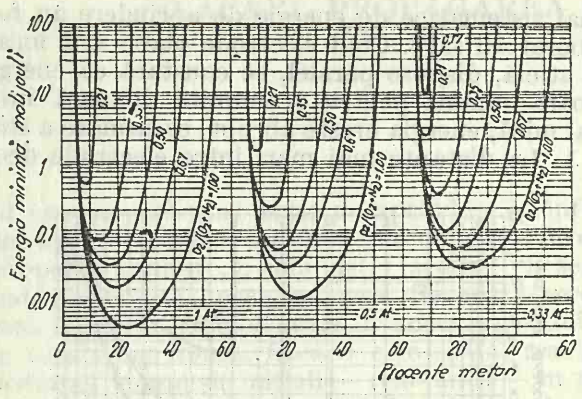


Fig. LIII—2.— Energia minimă de aprindere a amestecurilor de metan, oxigen și gaz inert la presiuni cuprinse între 0,33—1,00atm.

de aprindere necesară pentru ca flacăra să atingă o dimensiune critică minimă. Într-un amestec stoechiometric de metan și aer, spre exemplu, raza undei de combustie trebuie să atingă valoarea critică de 0,23 cm pînă în momentul în care scînteia a transmis întreaga sa energie. Dacă energia scînteii a fost suficientă, unda sferică de combustie se formează foarte repede — după cîteva sutimi de microsecunde — propagîndu-se apoi cu o viteză spațială stabilă. Dacă gazul inflamabil se deplasează în raport cu scînteia, energia minimă de aprindere crește liniar cu viteza de deplasare a gazului. Această lege simplă este valabilă numai pentru un regim de deplasare laminară.

Dintre corpurile solide încălzite, aplicate la aprinderea gazelor inflamabile vom menționa numai *filamentul încălzit electric*[1]), a cărui acțiune se apropie de a scînteii electrice. Grosimea filamentului, în general redusă, este dată de următoarea ecuație a lui Semenoff[2]):

$$\ln \frac{r_1}{r_2} = \frac{E}{2R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \qquad \text{(LIII, 1—3)}$$

în care r_1 și r_2 sînt razele filamentului la temperaturile T_1 și T_2, iar E energia de activare caracteristică pentru amestecul gazos. Ecuația se verifică pentru filamente cu diametre de ordinul $2{,}5 \cdot 10^{-3}$cm.

Experiența a arătat că energia totală q pusă în joc crește cu durata încălzirii filamentului înaintea aprinderii:

$$q = A + Bt, \qquad \text{(LIII, 1—4)}$$

A reprezintă energia utilă pentru a provoca aprinderea gazului. Pentru o durată constantă de încălzire, energia q variază linear cu lungimea filamentului, l:

$$q = C + Dl. \qquad \text{(LIII, 1—5)}$$

---

[1]) A. van Tiggelen, „Oxydations et Combustions", I, Paris, 1968, p. 331.
[2]) N. N. Semenoff, op.cit., p. 87.

Combinînd rezultatele experimentale care ascultă de aceste din urmă ecuații, se obține ecuația mai generală :

$$q = Gl + (H + Jl)t. \qquad \text{(LIII, 1—6)}$$

Parametrii G, H și J depind de compoziția amestecului ; în plus, G depinde de secțiunea πr^2 a filamentului :

$$G = K + L\,\pi\, r^2. \qquad \text{(LIII, 1—7)}$$

Modificînd natura metalului din fir, L variază cu capacitatea calorifică $c\rho$ a filamentului pe unitatea de volum :

$$L = c\rho N. \qquad \text{(LIII, 1—8)}$$

Extrapolînd la durata nulă a încălzirii ($t = 0$), $A = Gl$ este energia utilă ; termenul $Bt = (H + Jl)t$ reprezintă energia pierdută prin conducție. Ea se descompune în doi termeni dintre care H este căldura pierdută de la filament la suport, iar Jl, cldura transmisă mediului gazos care înconjură filamentul.

Parametrul G este constituit dintr-o fracțiune K disponibilă pentru a declanșa aprinderea, pe cînd $c\rho$ N reprezintă căldura necesară pentru a încălzi filamentul însuși ; N este temperatura acestuia. Energiile minime de aprindere determinate cu ajutorul filamentului încălzit electric par a fi de același ordin de mărime cu cele obținute pentru aprinderi prin scînteie.

De notat că, atunci cînd filamentul este prea subțire, energia minimă cerută pentru aprindere nu poate fi furnizată înainte de topirea filamentului și aprinderea devine imposibilă. Aprinderea cu ajutorul filamentelor foarte subțiri, formate din metale ușor fuzibile este evident exclusă, deoarece temperatura atinsă de amestecul gazos la contactul cu filamentul nu este suficientă. Astfel, aprinderea unui amestec de metan și aer este imposibilă cu un filament de argint ($T_m = 1233°K$), dar devine posibilă cu un filament de cupru ($T_m = 1356°K$).

În condiții normale de presiune, un amestec de metan și aer, nu se aprinde în contact cu o sursă de aprindere decît dacă conținutul în metan este cuprins între 5 și 15 % ; în afara acestor limite de aprindere (de inflamabilitate) nu se propagă nici o explozie. Pentru un amestec de combustibil și comburant, *limitele de aprindere* sînt definite prin procentele extreme de combustibil, între care amestecul este inflamabil. Se disinge o limită inferioară L_i și o limită superioară L_s de aprindere. Definiția rămîne valabilă și atunci cînd în amestec se găsește un gaz inert (azot, gaze rare) În tabloul LIII—1 sînt redate limitele de aprindere ale cîtorva combinații, atît în aer cît și în oxigen, la presiunea atmosferică[1]).

Numeroși factori modifică limitele de aprindere : presiunea și temperatura amestecului, diametrul recipientului, natura și intensitatea sursei de aprindere, direcția propagării flăcării.

[1]) A. VAN TIGGELEN, op.cit., I, p. 308 și următoarea.

TABLOUL LIII — 1

Limitele de aprindere ale cîtorva combinații:

Cuprinsul	Formula	În aer		În oxigen	
		L_i	L_s	L_i	L_s
Hidrogen	H_2	4,0	74,5	4,0	94
Amoniac	NH_3	15,0	27,0	14,0	74
Oxid de carbon	CO	12,5	74	12,5	94
Metan	CH_4	5,0	15	5,0	60
Etan	C_2H_6	3,0	12,5	3,0	52,5
Ciclopropan	$C_3H\alpha_6$	2,4	10,4	2,5	60
Etilen	C_2H_4	3,1	32,0	2,9	80
Acetilenă	C_2H_2	2,5	81	2,8	93
Eter metilic	CH_3OCH_3	3,4	27	3,9	61
Acetaldehidă	CH_3CHO	4,0	56	4,0	93
Clorură de metil	CH_3Cl	8,2	18	8,0	66

Pentru amestecurile combustibile formate din hidrocarburi, oxigen și azot, limitele de aprindere pot fi de asemenea calculate, cu ajutorul unor formule empirice, bazate pe analogii și analiza semicantitativă a proceselor de aprindere. Astfel, pentru limita inferioară de aprindere L_i se obține formula:

$$QL_i = 100\ C_m(T_f - T_0) - 100\ \Delta H, \qquad \text{(LIII, 1—9)}$$

în care Q este căldura de combustie la temperatura standard T_0, în $kcal \cdot mol^{-1}$, C_m căldura molară medie a amestecului care rezultă din ardere între temperatura standard T_0 și temperatura flăcării T_f, iar ΔH este variația de entalpie molară ($kcal \cdot mol^{-1}$) a amestecului inițial între temperatura T_0 și T_f.

Pentru amestecurile de hidrocarburi, oxigen și azot, temperatura flăcării, la limita inferioară, se apropie de 1700°K. Se poate reține $T_f - T_0 = 1\,700°K$; acceptînd pentru C_m valoarea medie de 8 $cal \cdot mol^{-1} \cdot grad^{-1}$ rezultă:

$$100\ \Delta H + QL_i = 1120 \text{ kcal}. \qquad \text{(LIII, 1—10)}$$

Dacă nu are loc preîncălzire, $\Delta H = 0$ și formula se simplifică devenind:

$$QL_{i0} = 1120, \qquad \text{(LIII, 1—11)}$$

L_{i0} fiind limita inferioară de aprindere a amestecului la temperatura ordinară T_0. Formula își păstrează valabilitatea și pentru vapori de benzen, eter, acetonă, alcooli...

Pentru hidrocarburile saturate, căldura de combustie variază, în general, linear cu numărul n al atomilor de carbon:

$$Q = 47 + 147\ n.$$

Pentru aceste hidrocarburi formula (LIII, 1—11) poate fi scrisă sub forma:

$$(47 + 147\ n)\ L_{i0} = 1120. \qquad \text{(LIII, 1—12)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aproximarea limitei superioare de aprindere este ceva mai complicată. Calculul se bazează pe cunoașterea limitei superioare de aprindere în oxigen L_{sO_2} pur, care pentru hidrocarburile saturate, este dată de fiecare din relațiile:

$$L_{sO_2} = \frac{100 + 5\,n}{1{,}44 + 0{,}37\,n}, \qquad \text{(LIII, 1—13)}$$

$$L_{sO_2} = \frac{100 + 3{,}4 \cdot 10^{-2} Q}{1{,}32 + 2{,}52 \cdot 10^{-3} Q}, \qquad \text{(LIII, 1—14)}$$

în care mărimile au semnificările de mai înainte. Pentru amestecuri de hidrocarburi saturate, oxigen și azot limita superioară de aprindere este dată de expresia:

$$L_s = \frac{L_{sO_2} - \frac{N}{M_0} L_{sO_2}}{1 - \frac{N}{M_0} \frac{L_{sO_2}}{100}}, \qquad \text{(LIII, 1—15)}$$

în care N reprezintă procentul de azot nu în amestecul global ci în amestecul de oxigen și azot; pentru hidrocarburile saturate M_0 are valoare aproximativ constantă și egală cu 91.

Cîteva rezultate numerice, obținute aplicînd formulele (LIII, 1—12), (LIII, 1—13), (LIII, 1—14) și (LLII, 1—15), sînt redate în tabloul LIII—2. În coloana a 2-a este dat conținutul extrem de azot care corespunde

TABLOUL LIII—2

Limitele inferioare și superioare de aprindere

Hidrocarburi	N_2	L_i		$L_{s\,O_2}$		$L_{s\,aer}$	
		calc.	exper.	calc.	exper.	calc.	exper.
CH_4	81,4	5,75	5	58,1	60	15,3	15
C_2H_2	85	3,28	3	50,3	52,5	11,75	12,5
C_3H_8	86,2	2,29	2,25	45,1	45,7	9,7	9,4
C_4H_{10}	87	1,76	1,83	41,1	40	8,4	8,4
C_5H_{12}	87,5	1,43	1,43	38	—	7,5	7,8
C_6H_{14}	88	1,20	1,20	35,6	—	6,8	7,0
C_7H_{16}	88,1	1,04	1,10	35,5	—	6,4	6,7
C_8H_{18}	88,4	0,92	1,0	31,8	—	5,8	6,0
$C_{10}H_{22}$	88,6	0,74	0,75	29,2	—	5,15	5,4

la suprapunerea celor două limite de aprindere. Concordanța dintre valorile calculate și datele experimentale este ireproșabilă.

Pentru probleme de securitate industrială, se pot deci calcula a priori, cu exactitate acceptabilă, compozițiile limită ale amestecurilor de aer și gaz combustibil pentru ca acestea să nu devină inflamabile.

2. PROFILUL TEMPERATURII ȘI CONCENTRAȚIILOR ÎN FLACĂRĂ

Sursele de aprindere (scînteia electrică, filamentul încălzit...) produc atomi și radicali liberi care acționează ca purtători de lanț în reacții chimice. Fluxul de căldură și de purtători de lanț de la sursa de aprindere inițiază reacții chimice în stratul adiacent din mediul exploziv, strat care devine, la rîndul său, sursă de căldură și de purtători de lanț capabili să inițieze reacții chimice în stratul cel mai apropiat și așa mai departe. În felul acesta, o *zonă* de ardere (combustie) se propagă prin mediul exploziv, constituind o undă, numită *undă de combustie*. Zona de ardere separă produșii de reacție din aval de gazele nearse din curentul gazos din amonte. Această zonă poate fi considerată ca *front de flăcără*. În zona de ardere are loc o evoluție treptată de la reactanții inițiali din amestecul gazos spre produșii de reacție finali.

În zonele succesive de combustie, reacțiile chimice se accelerează odată cu creșterea temperaturii, cauzată de variația exponențială $e^{-\frac{E}{RT}}$ a vitezei de reacție cu temperatura, ca în oricare explozie termică. Grație autoaccelerării, reacția dintr-o zonă se poate desăvîrși furnizînd totodată stratului vecin de gaz, căldura necesară activării reacțiilor. La autoaccelerare contribuie și ramificarea lanțurilor. Cînd temperatura flăcării depășește însă 1 000°C, predomină accelerarea termică față de accelerarea prin ramificarea lanțului. Aceasta din urmă pare a domina în flăcările reci ale hidrocarburilor și ale altor compuși organici. Însă, în așa-numitele unde de combustie „fierbinți" mecanismul de accelerare este de tipul exploziei termice și mai puțin de explozie prin ramificare de lanț.

Studiul zonei de combustie — a frontului de flacără — comportă trei aspecte:

— Studiul profilului de temperatură și concentrație atît ale reactanților și produșilor de reacție cît și al speciilor tranzitorii.

— Determinarea temperaturii finale în aval și în imediata vecinătate a zonei de combustie.

— Determinarea grosimii acestei zone.

Vom considera o undă de combustie plană. Ea poate fi concepută ca porțiunea redusă dintr-o undă sferică a cărei rază este foarte mare în comparație cu grosimea undei. Profilul unei asemenea unde plane este reprezentat schematic în figura LIII — 3. Fluxul de căldură se deplasează de la limita b a gazului ars spre limita u a gazului nears, în timp ce fluxul de masă se deplasează de la u la b. Un element de masă care străbate unda de combustie, primește mai întîi, prin conducția termică, mai multă căldură de la elementele mai calde din aval decît cedează elementelor mai reci din amonte așa că temperatura sa crește peste temperatura inițială T_u. La temperatura T_1 elementul este transformat dintr-o groapă de căldură, într-o sursă, în sensul că de acum înainte cedează mai multă căldură elementelor din amonte decît primește de la elementele din aval. Temperatura sa continuă însă să crească, datorită degajării de căldură chimică, pînă la temperatura T_b, cînd alimentarea cu energie chimică este epuizată. În diagramă procesul este marcat prin lungimi diferite ale vectorilor de flux calorific, pentru diferitele poziții ale elementului de masă, la trecerea

sa prin undă. Curba temperaturilor are convexitatea spre axa x — de la T_u la T_1 și concavitatea de la T_1 la T_b, corespunzînd la valori pozitive și negative ale fluxului diferențial de căldură $\chi \frac{dT}{dx}$ (χ, conductivitatea calorifică) în cele două subdiviziuni ale zonei de combustie care pot fi denumite *zonă de preîncălzire* și *zonă de reacție chimică*.

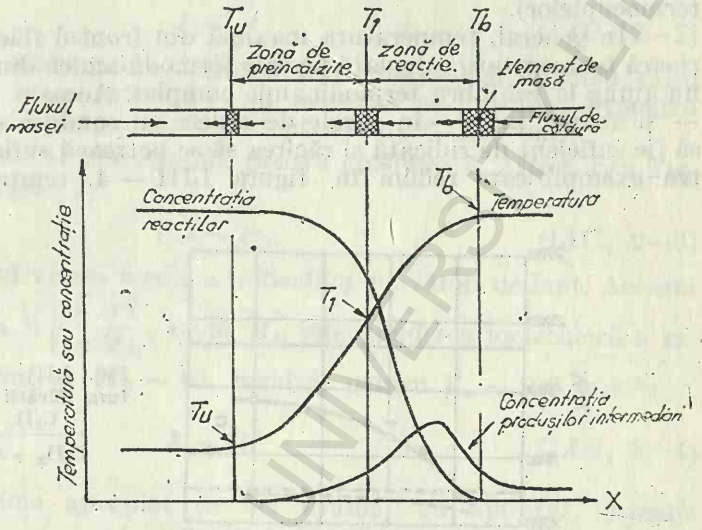


Fig. LIII — 3. — Schema unei unde plane de combustie.

Considerații asemănătoare se aplică variației concentrațiilor moleculare. Reacția chimică produce gradienți de concentrație care dau naștere la difuzie, moleculele reactanților difuzînd de la $u \to b$ și moleculele produșilor finali de reacție, de la $b \to u$. Moleculele produșilor intermediari de reacție, care iau naștere în zona de combustie, difuzează în ambele direcții. Pierderea de reactanți din elementul de masă este simetric opusă creșterii temperaturii elementului. Inițial, la intrarea elementului în zona de preîncălzire, pierderea este cauzată numai de difuzie; numărul moleculelor de reactant care părăsesc elementul depășește numărul celor ce intră. Ulterior, reacția chimică ajută la îndepărtarea moleculelor de reactant și după ce viteza de reacție a crescut suficient, difuzia transportă mai multe molecule de reactant în element decît în afara sa. Concentrația reactantului continuă încă să descrească datorită consumului său în reacția chimică.

Gradienții de concentrație și de temperatură din figura LIII—3 au fost verificați experimental pentru numeroase flăcări, utilizînd mai multe metode[1]).

Mai dificilă este determinarea experimentală a concentrației radicalilor liberi din zona de combustie. Pentru radicalii care emit în vizibil și ultraviolet se pot analiza spectrele de bande ale flăcării. Avantaje importante aduce în acest scop și spectrometria de masă.

[1]) Pentru descrierea metodelor experimentale: A. VAN TIGGELEN, op.cit., p. 366 și următoarea.

Explorarea temperaturii în combustibilul gazos nears nu ridică nici o problemă. Mai pretențioasă este determinarea temperaturii gazelor de combustie, indispensabilă pentru înțelegerea fenomenului de ardere și temperaturii flăcării însăși. Aceasta din urmă poate ajunge la 2000—3000° K și chiar 4 500° K (în arderea cianogenului în oxigen). În majoritatea cercetărilor de acest gen se face apel la metode optice, care au avantajul de a nu introduce corpuri străine în flacără ca alte metode (cum ar fi utilizarea termocuplelor).

În general, temperatura maximă din frontul flăcării, T_f, este inferioară temperaturii calculată pe cale termodinamică din cauză că variațiile nu ajung la echilibru termodinamic complet. Aceasta este atins ulterior — și foarte încet — în gazele de ardere cu condiția ca temperatura lor să fie suficient de ridicată și răcirea să se petreacă suficient de încet. Pentru exemplificare redăm în figura LIII — 4, temperaturile măsurate

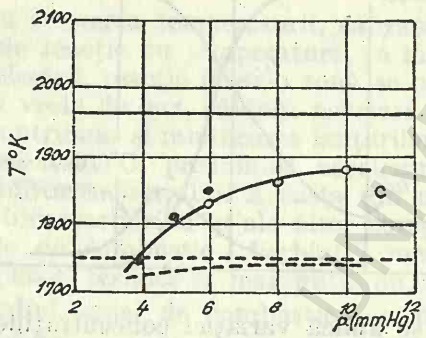


Fig. LIII—4. — Temperatura flăcării unui amestec $\frac{C_2H_2}{C_2H_2 + O_2} = 0{,}4$.

(curba plină) și calculate (curba în puncte) ale temperaturii flăcării unui amestec de acetilenă și oxigen în care $\frac{C_2H_2}{C_2H_2 + O_2} = 0{,}4$. Dreapta în puncte corespunde presiunii de 1 atm.

Zona luminoasă din frontul flăcării are o anumită grosime care crește cînd presiunea se micșorează. Pentru un amestec de compoziție determinată și admițînd că temperatura flăcării nu variază cu presiunea se poate evalua grosimea zonei din frontul flăcării, δ, presupunînd că în decursul deplasării undei pe această distanță, cu viteza V_n, o particulă din zonă și-a desăvîrșit reacția. Dacă pentru aceasta, particula necesită și ciocniri, urmează că intervalul de timp $\frac{\delta}{V_n}$ este egal cu durata $\frac{n}{Z}$ a celor n ciocniri:

$$\frac{\delta}{V_n} = \frac{n}{Z},$$

Z fiind numărul ciocnirilor particulei în unitatea de timp. Deoarece:

$$\frac{1}{Z} = \frac{l}{c},$$

unde l este liberul parcurs mijlociu iar c viteza medie a particulei[1]), din compararea acestor relații rezultă:

$$\delta = n \frac{V_n}{c} l. \qquad \text{(LIII, 2—1)}$$

Dacă V_n și c sînt de același ordin de mărime, grosimea δ devine:

$$\delta \sim nl \qquad \text{(LIII, 2—2)}$$

și este astfel comparabilă cu un multiplu al drumului liber mijlociu. Cum acesta este cuprins între 10^{-4}—10^{-5} cm, urmează că grosimea δ (pentru numărul n, cuprins între 10 și 100) nu depășește 10^{-2}—10^{-3} cm.

Au fost propuse și alte expresii pentru grosimea δ. Astfel, van Tiggelen a dedus ecuația[2]):

$$V_n \delta \sim l c_R, \qquad \text{(LIII, 2—3)}$$

în care c_R reprezintă viteza medie a radicalilor purtători de lanț. Aceasta este dată de relația [3]) $\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_R}}$, unde M_R este ponderea moleculară a radicalilor. Dacă admitem $M_R \sim 60$, rezultă, pentru $V_n \sim 100$ m.s^{-1}:

$$\delta \sim 7l, \qquad \text{(LIII, 2—4)}$$

un ordin de mărime apropiat de cel evaluat cu ajutorul formulei (LIII, 2—2).

3. PROPAGAREA FLĂCĂRII

Odată formată în amestecul combustibil, flacăra se propagă progresiv cu o viteză care ar putea fi numită *viteză spațială* $\vec{V}_s$, definită în raport cu un sistem de axe fixe în spațiu. O mărime mai reprezentativă este *viteza de propagare a flăcării* $\vec{V}_p$, definită în raport cu un sistem de axe legat de scurgerea gazului: fig. LIII—5. În general, viteza de propagare $\vec{V}_p$, *într-un punct* 0 din frontul flăcării este diferența vectorială dintre viteza $\vec{V}_s$ și *viteza de scurgere* $\vec{V}$ a gazului, în 0.

Cînd amestecul gazos este imobil ($\vec{V} = 0$) viteza de propagare devine identică cu viteza spațială. Dacă viteza de propagare se menține constantă pe întregul front al flăcării, acesta se deplasează cu viteză uniformă. În caz că gazul prezintă o direcție constantă în toată masa sa, atît $\vec{V}_s$ cît și $\vec{V}_p$ au aceeași direcție $\vec{V}_s$.

---

[1]) Vol. II, 1, p. 85.
[2]) A. van Tiggelen, op.cit., I, p. 378.
[3]) Vol. II, 1. p. 36.

Cea mai importantă și mai reprezentativă este *viteza normală* $\vec{V}_n$ — componenta vitezei de propagare după normala la elementul considerat din frontul flăcării. Este orientată de la frontul flăcării spre gazul nears.

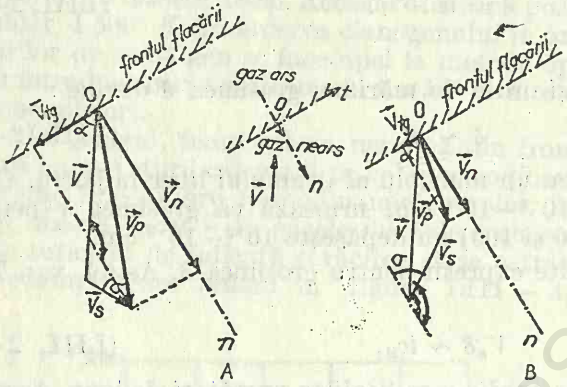


Fig. LIII—5. — Reprezentarea vitezelor pentru un element din frontul flăcării.

Matematic, vectorul $\vec{V}_n$ este diferența dintre proiecția vectorului $\vec{V}_s$ și vectorului $\vec{V}$ pe normala la elementul considerat. Este caracterizată prin relația:

$$\vec{V}_n = \vec{V}_s \cdot \vec{n} - \vec{V} \cdot \vec{n} = \vec{V} \cos(\vec{V}_s, \vec{n}) - \vec{V} \cos(\vec{V}, \vec{n}), \quad \text{(LIII, 3—1)}$$

în care $\vec{n}$ este vectorul unitar, normal pe elementul din frontul flăcării, iar $(\vec{V}_s, \vec{n})$ și $(\vec{V}, \vec{n})$ unghiurile vectorilor $\vec{V}_s$, $\vec{V}$ cu $\vec{n}$. Mai menționăm cîteva relații între mărimile definite mai înainte:

$$\vec{V}_p = \vec{V}_s - \vec{V}.$$

$$\text{Pentru A}: (\vec{V}, \vec{n}) = \frac{\pi}{2} + \alpha, \; (\vec{V}_s, \vec{n}) = \sigma$$

$$\text{„ B}: (\vec{V}, \vec{n}) = \frac{\pi}{2} + \alpha, \; (\vec{V}_s, \vec{n}) = \pi - \sigma$$

Viteza normală $\vec{V}_n$ se mai numește și *viteză de combustie*. Această denumire este inadecuată deoarece viteza de combustie poate însemna, în înțeles strict, o viteză de reacție — a reacției de ardere. Se mai utilizează și expresia de *viteză de propagare a flăcării*. Cele două mărimi $\vec{V}_p$ și $\vec{V}_n$ sînt însă diferite și nu sînt egale decît pentru o undă de combustie strict plană și perpendiculară pe viteza de scurgere a combustibilului.

Fluxul gazos își schimbă direcția la trecerea prin zona de reacție. Această schimbare de direcție poate fi calculată. Să considerăm, în acest scop, un element din suprafața plană a unei unde de combustie și să afectăm cu indicii i și f parametrii care privesc gazul înainte de ardere și gazul ars. Dacă ρ_i și ρ_f sînt masele specifice ale gazului înainte și după ardere, din conservarea masei perpendiculară pe elementul din frontul flăcării rezultă:

$$\rho_i \vec{V}_{pi} \cos(\vec{V}_{pi}, \vec{n}) = \rho_f \vec{V}_{pf} \cos(\vec{V}_{pf}, \vec{n}) \qquad \text{(LIII,3—2)}$$

sau

$$\rho_i V_{ni} = \rho_f V_{nf} = \rho V_n. \qquad \text{(LIII, 3—3)}$$

Pe de altă parte, combustia produce numai o accelerare normală la elementul din frontul flăcării, dar viteza tangențială se conservă:

$$\vec{V}_{pi} \sin (\vec{V}_{pi}, \vec{n}) = \vec{V}_{pf} \sin (\vec{V}_{pf}, \vec{n}). \qquad \text{(LIII, 3—4)}$$

Împărțind (LIII, 3—4) prin (LIII, 3—2) se obține expresia refracției liniilor de flux:

$$\frac{\operatorname{tg} (\vec{V}_{pf}, \vec{n})}{\operatorname{tg} (\vec{V}_{pi}, \vec{n})} = \frac{\rho_f}{\rho_i}. \qquad \text{(LIII, 3—5)}$$

Componentele tangențiale ale vitezei de propagare conservîndu-se, din figura LIII —6 rezultă:

$$V_{nf} \operatorname{tg} \beta = V_{ni} \operatorname{tg} \alpha$$

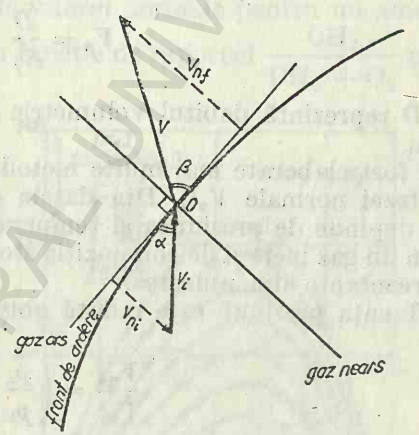


Fig. LIII —6.— Schimbarea vitezelor pentru un element din frontul flăcării.

și ținînd seamă de (LIII, 3—3), se obține relația:

$$\frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{\rho_i}{\rho_f}. \qquad \text{(LIII, 3—6)}$$

O altă relație importantă se obține aplicînd legea conservării momentului liniar. Dacă axa x este direcția de propagare a unei unde plane, variația de moment pe unitatea de lungime a coordonatei x este în general $\rho V_n \frac{dV_n}{dx}$. Acest produs este egal cu gradientul de presiune $-\frac{dp}{dx}$. Deci $-dp = \rho V_n \, dV_n$. Integrînd pentru grosimea undei, rezultă:

$$p_i - p_f = \rho_i V_{ni}(V_{nf} - V_{ni}),$$

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

indicii i și f avînd semnificarea de mai sus. Ținînd seama de (LIII, 3—3) această ecuație devine:

$$p_i - p_f = \rho_i V_{n_i}^2 \left(\frac{\rho_i}{\rho_f} - 1 \right) \qquad \text{(LIII, 3—7)}$$

sau

$$p_f - p_i = \rho^2 V_n^2 \left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_f} \right); \quad \rho V_n = \sqrt{\frac{p_f - p_i}{\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_f}}}. \qquad \text{(LIII, 3—8)}$$

Diferența $p_f - p_i$ peste grosimea undei de combustie este foarte mică comparativ cu presiunea totală. Pentru amestecul metan — aer, spre exemplu, este de ordinul 1/100 mm Hg, iar pentru amestecul acetilenă — oxigen, de ordinul a 1 mm Hg.

Cînd viteza normală $\vec{V}_n$ variază pe frontul flăcării, valoarea sa numerică V_n poate fi definită prin relația:

$$V_n = \frac{D}{S_f} \qquad \text{(LIII, 3—9)}$$

în care D reprezintă debitul volumetric de gaz iar S_f suprafața stabilă a flăcării.

Au fost elaborate mai multe metode experimentale pentru determinarea vitezei normale V_n[1]). Din datele experimentale rezultă că viteza normală depinde de presiunea și temperatura amestecului gazos, de diluarea sa cu un gaz inert și de compoziția stoechiometrică precum și de natura gazelor reactante din amestec.

Influența presiunii este redată obișnuit prin relația empirică

$$\frac{V_{na}}{V_{nb}} = \left(\frac{p_a}{p_b} \right)^n, \qquad \text{(LIII, 3—10)}$$

în care, pentru hidrocarburi, n este cuprins între $-0{,}3$ și $+0{,}3$. Se constată, în general, că pentru flăcările lente, n tinde a fi negativ, devenind pozitiv pentru flăcările rapide.

Influența temperaturii rezultă din relația:

$$V_{n_0} = V_{n_0} \frac{T}{T_0}, \qquad \text{(LIII, 3—11)}$$

în care V_{n_i} este viteza standard pentru un amestec preîncălzit la temperatura T_i. În tabloul LIII—3 este redată, ca exemplu, influența temperaturii inițiale asupra vitezei normale standard V_{0_i}.

[1]) A. Van Tiggelen, op. cit., I, p. 339 și următoare.

TABLOUL LIII – 3

Influența temperaturii inițiale asupra vitezei normale standard
(Amestecuri stoechiometrice)

Amestecul	T_c, °K	T_f, °K	V_{0i}, cm·s^{-1}
$CH_4 + O_2$, cu 62,5% N_2	346	2 422	85
	383	2 448	89
	463	2 466	97
	539	2 492	106
$C_2H_2 + O_2$ cu 79 % N_2	322	2 174	92,5
	357	9 193	97,5
	413	2 211	105,5
	509	2 238	119

Variind compoziția unui amestec inflamabil, viteza normală începe prin a crește, de la amestecul cu cea mai mică proporție de combustibil, trece printr-un maxim și scade apoi regulat: de o parte și alta a acestui maxim, viteza se anulează la limitele de inflamabilitate.

Pentru a pune în evidență influența diluării amestecului inflamabil, redăm în figura LIII–7, valorile vitezei normale pentru un amestec format din metan, oxigen și azot, în funcție de raportul $\frac{CH_4}{CH_4 + O_2}$ pentru diverse grade de diluare cu azot. Rezultă că compoziția pentru care V_0 ajunge la valoarea sa maximă nu diferă simțitor de cea stoechiometrică. La fel se comportă și alte hidrocarburi.

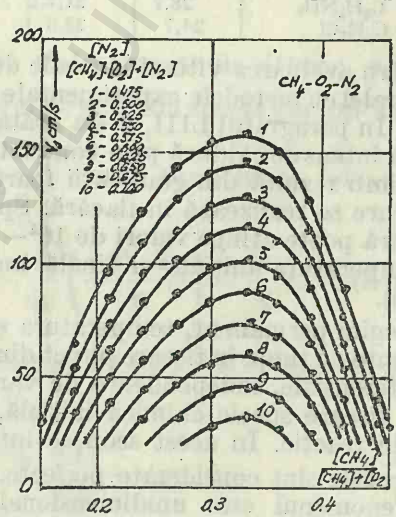


Fig. LIII–7. – Viteza normală pentru diverse grade de diluare cu azot.

Influența naturii reactanților asupra vitezei normale a reieșit mai ales din tabloul LIII–3. Această influență este invederată și prin tabloul LIII–4 în care este dată viteza normală (în cm.sec^{-1}) la 25°C, pentru cîțiva combustibili în aer la bogății de combustibil cuprinse între 0,8 și 1.2.

Pentru amestecuri binare de gaz aceasta este dată de relația :

$$\varphi = \frac{(B)/(A)}{[(B)/(A)]_{st}},$$

în care $[(B)/(A)]_{st}$ reprezintă raportul presiunilor parțiale ale reactanților în condiții stoechiometrice.

TABLOUL LIII — 4

Viteza normală pentru diferite bogății de combustibil

	φ				
Compusul	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
H_2	120	145	170	904	245
N_2H_4	90,5	93,2	94,3	93,0	90,7
CS_2	58,0	59,4	58,8	57,0	55
CH_4	30,0	38,3	43,4	44,7	39,8
C_2H_6	36,0	40,6	44,5	47,3	47,2
C_3H_6	40,6	49,0	54,2	55,6	53,5
C_2H_4	50,0	60,0	68,0	73,0	72,0
C_2H_2	107	130	144	151	154
CH_3OH	34,5	42,0	48,0	54,2	47,5
CH_3CHO	26,6	35,0	41,4	41,4	36,0
$C_2H_5NH_2$	28,7	31,7	32,4	31,8	29,4
C_3H_7Cl	24,7	28,8	27,5	24,7	

Pentru evaluarea vitezei normale de propagare a flăcării au fost dezvoltate paralel cu metodele experimentale de determinare, metode teoretice de calcul. În paragraful LIII, 2 s-a arătat că în frontul flăcării se instituie un schimb intens de căldură prin conductivitate și de materie prin difuzie. Acest schimb rezultă din gradienții foarte ridicați de temperatură și concentrare care se realizează în flacără. Spre exemplu, gradientul mediu de temperatură poate atinge valori de 10^5—10^6 grade pe centimetru (diferența dintre temperatura inițială și finală împărțită prin grosimea zonei de combustie).

În regim permanent, temperatura și compoziția se mențin constante independente de timp, în fiecare punct din frontul flăcării. Se pot scrie deci ecuații diferențiale, independente de variabila timp, pentru temperatură și pentru fiecare specie chimică inițială, finală, sau tranzitorie, prezentă în zona de reacție. În acest scop se introduc următoarele simplificări :

— gazele sînt considerate perfecte,

— fenomenul este unidimensional, adică parametrii variază într-o direcție normală la un element plan din flacără,

— căderea de presiune în unda de combustie este neglijabilă, așa cum rezultă din (LIII, 3—7),

— pierderile termice prin contacte cu pereți și iradiere sînt nule,

— termodifuzia, față de difuzie pe gradient de concentrație este neglijabilă,

— schimbul de căldură care ar rezulta din gradientul de concentrație este de asemenea neglijabil,

— nu se iau în considerare forțele de viscozitate.

Alegînd axa x ca normală la frontul flăcării și orientînd-o după viteza $\vec{V}_n$, derivatele parțiale în raport cu y și z sînt nule. În regim permanent, se poate scrie atunci, pentru temperatura T:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\chi\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)-\rho c_n V_n\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}+uq=0. \qquad \text{(LIII, 3—12)}$$

Primul termen ține seama de conductivitatea termică, al doilea de căldura transportată prin deplasarea gazului iar ultimul, de căldura degajată de reacția chimică în unitatea de volum, pe unitatea de timp, în condițiile locale de temperatură și presiune (u = viteza de reacție). Dacă coeficientul χ păstrează o valoare constantă în întregul domeniu de temperatură, ecuația precedentă ia forma mai simplă:

$$\chi\frac{\mathrm{d}^2T}{\mathrm{d}x^2}-\rho c_n V_n\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}+uq=0. \qquad \text{(LIII, 3—13)}$$

Pentru concentrații urmează să scrie atîtea ecuații de forma

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(n D_j\frac{\mathrm{d}X_j}{\mathrm{d}x}\right)-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(n_j V_n)-u_j n=0, \qquad \text{(LIII, 3—14)}$$

cîte specii, stabile ori nestabile, sînt prezente în sistem; n reprezintă numărul toal de moli, iar n_j numărul de moli din specia j pe cm^3; $X_j=\frac{n_j}{n}$.

Deoarece $n=\frac{\rho}{M}$, $x_j=nX_j=\frac{\rho}{M}x_j$, ecuația precedentă devine:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(D_j\frac{\rho}{M}\frac{\mathrm{d}X_j}{\mathrm{d}x}\right)-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{\rho V_n X_j}{M}\right)=\frac{\rho}{M}u_j, \qquad \text{(LIII, 3—15)}$$

unde ρ și V_n nu depind de $\mathrm{d}x$. Admițînd că D_j și ρM mențin valori sensibil constante, se obține ecuația:

$$D_j\frac{\mathrm{d}^2X_j}{\mathrm{d}x^2}-V_n\frac{\mathrm{d}X_j}{\mathrm{d}x}-u_j=0. \qquad \text{(LIII, 3—16)}$$

Rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale în raport cu temperatura și concentrațiile este foarte complicată. De aceea cercetătorii și-au concentrat atenția pe una singură dintre ele și au introdus simplificări care să permită găsirea unor soluții aproximative. Teoriile astfel dezvoltate pot fi clasificate după ecuația considerată. Cele ce pleacă de la ecuația temperaturii constituie *teoriile termice*; cele ce utilizează ecuația de difuzie pentru o anumită specie chimică reprezintă *teoriile difuzionale*.

Teorii termice au dezvoltat Bartholomé[1]), Boys și Corner[2]), Zeldovici și Frank-Kamenetski[3]) și Semenov[4]) iar teorii difuzionale, Zeldovici[5]) și van Tiggelen[6]). O expunere sistematică și completă a acestor teorii iese din cadrul lucrării de față[7]). Vom prezenta deci numai cîteva aspecte, mai accesibile, ale acestor teorii și cîteva rezultate.

Vom introduce în ecuația (LIII, 3—13) coordonatele reduse :

$$\vartheta = \frac{T - T_i}{T_c - T_i}, \; y = \frac{x}{\delta},$$

în care T_c este temperatura caracteristică a zonei de reacție și T_i temperatura amestecului inițial ; δ este grosimea frontului flăcării. Atunci, ecuația devine :

$$\frac{\mathrm{d}^2\vartheta}{\mathrm{d}y^2} - \frac{\rho\, c_p V_n \delta}{\chi} \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}y} + \frac{q u \delta^2}{\chi(T_c - T_i)} = 0. \qquad \text{(LIII, 3—17)}$$

Coeficientul adimensional al termenului al doilea este numărul sau *indicele lui Péclet*. Exprimînd concentrațiile prin fracții molare, ultimul termen poate fi scris sub forma :

$$f(u) = \frac{\rho Q_B u_B \delta^2}{M\chi(T_c - T_i)}, \qquad \text{(LIII, 3—18)}$$

unde Q_B este căldura de reacție, pe mol de reactiv și M, greutatea moleculară. Considerînd expresia $(X_{B_i} - X_{B_f}) \frac{Q_B}{M}$ ca produs al căldurii specifice c_p pe gram de amestec și a unei temperaturi $(T_k - T_i)$, unde $X_{B_i} - X_{B_f}$ sînt fracțiile molare ale reactantului B în amestecul inițial și final, iar T_k temperatura adiabatică, înmulțind numărătorul și numitorul cu V_n, funcția $f(u)$ devine :

$$f(u) = \frac{T_k - T_i}{T_c - T_i} \cdot \frac{\rho c_p V_n \delta}{\chi} \cdot \frac{\delta u_B}{V_n(X_{B_i} - X_{B_f})} = \vartheta_k P_e W. \qquad \text{(LIII, 3—19)}$$

---

[1]) E. Bartholomé, *Naturwiss.*, **36**, 206 (1949) ; E. Bartholomé, C. Hermann, *Z. Elektrochem*, **54**, 165 (1950).

[2]) S. F. Boys, J. Corner, *Proc. Roy. Soc.*, A **197**, 90 (1949)

[3]) Y. E. Zeldovici, O. A. Frank-Kamenetski, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **19**, 693 (1938) ; *Zhur. fiz. Khim.*, **12**, 100 (1938).

[4]) N. N. Semenov, *Usp. fiz. Nauk*, **24**, 433 (1940), Y. B. Zeldovici, N. N. Semenoff, *J. eksper. teor. Fiz.*, **10**, 1116 (1940).

[5]) Y. B. Zeldovici, *Kinetik i Kataliz.*, **2**, 205 (1960).

[6]) A. van Tiggelen, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **58**, 259 (1949) ; *Acad. Roy. Belg. Cl. Sci. Mem.*, **27**, 1 (1952).

[7]) Pentru o asemenea expunere, a se consulta : A. van Tiggelen, op. cit., p. 437. Capitolul VI, întocmit de A. van Tiggelen și J. Burger.

Funcția $f(u)$ apare ca produs a trei numere adimensionale : indicele de temperatură, indicele lui Péclet și indicele cinetic W. În urma acestei operații, ecuația precedentă devine :

$$\frac{d^2\vartheta}{dy^2} - P_e \frac{d\vartheta}{dy} + \vartheta_k P_e W = 0. \qquad \text{(LIII, 3—20)}$$

În ecuația (LIII, 3—17), V_n apare ca valoare proprie. Atunci, este inutil să se rezolve întreaga ecuație pentru a determina viteza V_n, fixată prin condiția la limită pe care trebuie s-o satisfacă gradientul de temperatură. Din acest motiv, V_n corespunde la o relație simplă între coeficienții ecuației reduse. Deoarece indicele lui Péclet și indicele cinetic conțin singuri viteza normală, soluția ecuației reduse se va putea scrie după caz :

$$P_e = f(\theta),\ f'(P_e, W) = \theta,\quad W = f''(\theta),$$

θ fiind un indice de temperatură.

În primele teorii se presupune că indicele cinetic este constant sau nul. Atunci singur indicele lui Péclet conține viteza V_n, care urmează să fie determinată printr-o relație de forma $P_e = f(\theta)$. Mallard și Le Chatelier[1]) identifică temperaturile T_k și T_i cu temperaturile de inflamare $T_{inf.}$, iar T_c cu temperature finală T_f. Din (LIII, 3—19) rezultă :

$$P_e = \frac{\rho c_p V_n \delta}{\chi} = \frac{T_f - T_{inf.}}{(T_{inf.} - T_i)}$$

sau

$$P_e = \frac{T_f - T_i}{T_{inf.} - T_i} - 1 = \vartheta_f - 1. \qquad \text{(LIII, 3—21)}$$

În teoriile mai noi se fac ipoteze mai plauzibile asupra vitezei de reacție. Astfel, se poate presupune că viteza normală V_n se obține dintr-o ecuație de forma :

$$\frac{P_e}{W} = f'(\theta),\quad P_e = W f'(\theta). \qquad \text{(LIII, 3—22)}$$

Scriind termenul W sub forma $\frac{f(n_f) e^{-\frac{E}{RT_c}}}{V_n} \delta$, cu o exponențială în T_c, rezultă :

$$\frac{\rho c_p V_n^2}{\chi} = f'(\theta) f(n_f) e^{-\frac{E}{RT_c}}. \qquad \text{(LIII, 3—23)}$$

[1]) E. Mallard, Le Chatelier, *Ann. Mines*, *4* (8), 296 (1883).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru utilizarea ecuației concentrațiilor, vom introduce în (LIII, 3—16) coordonata $y = \frac{x}{\delta}$, cînd ecuația devine :

$$\frac{d^2X_j}{dy^2} - \frac{V_n\delta}{D_j}\frac{dX_j}{dy} - \frac{u_j \cdot \delta^2}{D_j} = 0. \qquad \text{(LIII, 3—24)}$$

Coeficientul termenului al doilea $\frac{V_n\delta}{D_j}$ este numit *indicele lui Lewis;* îl vom însemna cu P_L. Ecuația diferențială (LIII, 3—24) poate fi scrisă sub forma :

$$\frac{d^2X_j}{dy^2} - P_L\frac{dX_j}{dy} \pm P_L W' = 0, \qquad \text{(LIII, 3—25)}$$

unde

$$P_L W' = \frac{V_n\delta}{D_j}\frac{u_j\delta}{V_n}; \quad W' = \frac{u_j\delta}{V_n}. \qquad \text{(LIII, 3—26)}$$

Punînd :

$$P_L = f(\sum_j), \qquad \text{(LIII, 3—27),}$$

unde $\sum_j$ depinde de compoziția amestecului și eliminînd grosimea δ cu ajutorul raportului $\frac{P_L}{W}$, se obține :

$$\frac{V_n^2}{D_j u_j} = f(\sum_j). \qquad \text{(LIII, 3—28)}$$

În teoriile mai precise se consideră variația exponențială a vitezei de reacție cu temperatura :

$$\frac{V_n^2}{D_j} = f(X_j)\, e^{-\frac{E}{RT_c}}. \qquad \text{(LIII, 3—29)}$$

Din ecuațiile (LIII, 3—19)—(LIII, 3—29) rezultă că formulele obținute plecînd de la ecuațiile temperaturii și concentrațiilor sînt de același tip. Rezultat explicabil, deoarece cele două ecuații nu sînt independente ci au în comun termenul cinetic și sînt legate prin relația existentă între conductivitatea termică și difuzivitatea moleculară. Această proprietate permite reducerea celor două ecuații diferențiale la una singură, temă care nu va fi urmărită aici[1]).

[1]) Pentru aceasta : A. Van Tiggelen, op. cit., p. 453 și următoare.

4. STABILITATEA, STINGEREA ȘI FORMA FLĂCĂRILOR

Pentru studiul stabilității flăcărilor, o deosebită importanță revine variației vitezei normale. Aceasta este condiționată de numeroși factori : natura, compoziția, temperatura și presiunea amestecului gazos, la care se adaugă proprietățile pereților adiacenți : temperatura și conductivitatea lor calorică.

Să considerăm un perete plan și un amestec gazos în scurgere a cărui temperatură inițială este T_0 iar viteza normală locală, V_n. Din cauza pierderii de căldură și a radicalilor liberi, viteza flacării rămîne nulă pe o distanță anumită l de la perete, într-o zonă în care temperatura și concentrația radicalilor sînt prea slabe pentru a menține flacăra[1]) : fig. LIII—8. Dincolo

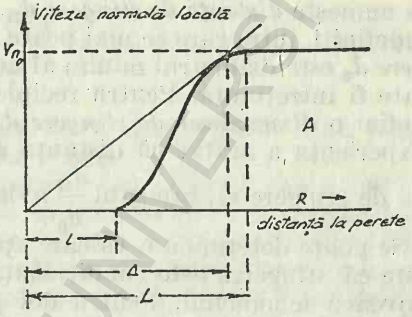


Fig. LIII—8. — Influența peretelui asupra vitezei normale.

de *distanța limită* l, viteza normală crește treptat și la o distanță L de perete, ea ajunge la valoarea sa staționară V_{n0}. Această distanță constituie distanța efectului de perete. Pentru diferitele amestecuri, distanței L i se atribuie expresia :

$$\frac{\rho_0 c_p V_{n0} L}{\chi} = \text{const.} \qquad \text{(LIII, 4—1)}$$

Numărul adimensional din stînga egalității este indicele lui Péclet.

Dreapta care trece prin originea axelor și este tangentă la curba care dă variația vitezei normale se intersectează cu orizontala de ordonată V_{n0} într-un punct de abscisă Δ, numită *distanță de pătrundere* (penetrație). Valoarea sa este foarte apropiată de a distanței efectului de perete.

În figura LIII—9 este reprezentată curba variației vitezei normale în diferite plane situate deasupra orificiului unui bec de gaz, în funcție de diferența $(R—r)$ dintre raza coloanei de gaz în mișcare și distanța pînă la axă. Distanța limită l de la pereții orificiului scade, putîndu-se anula.

Una dintre consecințele cele mai izbitoare ale influenței pereților asupra vitezei normale o constituie imposibilitatea propagării unei flăcări între doi pereți elementari foarte apropiați. O aplicație interesantă a

[1]) B. Lewis, G. Van Elbe, op. cit., p. 220.

fenomenului este reprezentată de lampa Davy, lampa minerului, în care o explozie de gaz grizu nu poate străbate o sită ale cărei ochiuri sînt suficient de dese.

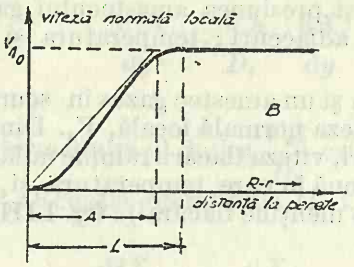


Fig. LIII—9. — Influența peretelui asupra vitezei normale într-un bec de gaz.

Se numește *distanța de stingere* d_{II}, distanța minimă dintre doi pereți plani, indefiniți, între care se mai poate propaga o flacără dată. *Diametrul de stingere* d_0 este diametrul minim al unui tub în care unda de combustie mai poate fi întreținută. Pentru recipienți de altă formă geometrică se poate defini o *dimensiune de stingere* d.

Experiența a arătat că distanța de stingere d_{II} este inferioară diametrului de stingere d_0, raportul $\frac{d_{II}}{d_0}$ avînd o valoare cuprinsă între 0,70 și 0,65. Se poate determina o valoare aproximativă a acestui raport, dacă se admite că stingerea este condiționată de distanța medie dintre pereții care provoacă fenomenul. Pentru doi pereți plani paraleli, indiefiniți, această medie este chiar distanța dintre cele două plane; pentru o secțiune circulară ca este egală cu lungimea medie a coardei $\frac{2}{\pi} d_0$. Deci $\frac{d_{II}}{d_0} = \frac{2}{\pi} = 0{,}635$, în bun acord cu experiența. Pentru un orificiu în formă de triunghiu echilateral de latură d_0 distanța medie este egală cu semi-înălțimea, adică $\frac{\sqrt{3}}{4} d_0$ și $\frac{d_{II}}{d_0} = \frac{\sqrt{3}}{4} = 0{,}435$, valoare apropiată de 0,39 care reiese din calcule de difuzie.

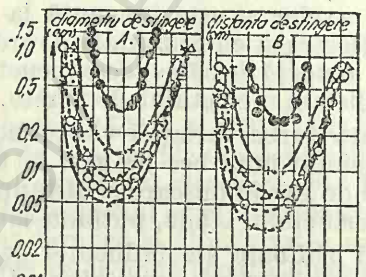


Fig. LIII—10. — Diametrul și distanța de stingere. Amestecuri de metan și oxigen, diluate cu azot : Puncte pe grafic $O_2/O_2 + N_2$ × 1 ; o 0,67 ; Δ 0,50 ; + 0,35 ; ● 0,21

Diametrul și distanța de stingere depind de natura și compoziția amestecului gazos. În figura LIII—10 sînt redate, ca exemplu, diametrul

și distanța de stingere în funcție de fracția stoechiometrică dintr-un amestec de metan, oxigen și azot. Fiecare curbă corespunde la o anumită valoare a raportului $\frac{O_2}{O_2 + N_2}$. Pe abscisă este trecut raportul dintre procentajul de metan din amestec și valoarea sa la stoechiometrie, numit fracție stoechiometrică. Curbele prezintă minime în apropierea stoechiometriei. În rest, distanța de stingere crește la diluarea cu azot. Un rol joacă, firește, și natura gazului inert diluant.

Un efect revine de asemenea naturii combustibilului. La hidrocarburile gazoase efectele sînt însă mici.

Dimensionarea de stingere d se dovedește a fi invers proporțională cu viteza normală și produsul $V_n d$ sau numărul lui Péclet în raport cu această dimensiune, păstrează valori aproape constante:

$$\frac{\rho c_p V_n d}{\chi} = \text{const.} \qquad \text{(LIII, 4—2)}$$

De menționat că dimensiunea de stingere d scade cînd temperatura sau presiunea gazului combustibil crește.

Posibilitatea de a opri propagarea unei flăcări sau a unei explozii dintr-un amestec gazos în repaus grație efectului de perete își găsește aplicații în lupta pentru securitate industrială împotriva incendiilor. Flăcările se izolează de atmosfera inflamabilă prin dispozitive adecvate: site sau blocuri metalice găurite, sisteme de lamele metalice echidistante...

S-a constatat că pot fi oprite de o pînză metalică numai flăcările a căror viteză normală se află sub o valoare critică V_{nc}. Aceasta scade cînd dimensiunea m a ochiurilor crește, cele două mărimi fiind legate prin relația:

$$V_{nc} = \frac{c}{m^k}, \qquad \text{(LIII, 4—3).}$$

în care c și k sînt constante, dintre care k se apropie de unitate. De asemenea, s-a observat că unda de combustie se poate transmite prin orificii de dimensiuni inferioare dimensiunii de stingere. Din tabloul LIII—5

TABLOUL LIII—5

Dimensiunea de stingere d și dimensiunea maximă de securitate d_s, pentru amestecuri stoechiometrice de combustibil și aer

Combustibilul	d_{II} cm	d_s cm	$\frac{d_{II}}{d_s}$	Combustibilul	d_{II} cm	d_s cm	$\frac{d_{II}}{d_s}$
H_2	0,0585	0,028	0,09	Benzen	0,19	0,099	1,92
Propan	0,173	0,0965	1,79	Sulfură de carbon	0,053	0,020	2,62
Ciclohexan	0,295	0,094	3,14	Eter etilic	0,183	0,084	2,18

rezultă că dimensiunea de stingere este de circa 2 ori mai mare decît dimensiunea maximă de securitate. Dacă placa perforată se încălzește prea tare din cauza apropierii flăcării, ea poate deveni sursă de aprindere pentru gazul din afară și protecția sa devine iluzorie.

În legătură cu forma flăcării, vom considera numai flacăra stabilizată a unui bec Bunsen. La o viteză adecuată de scurgere a amestecului combustibil gazos, flacăra menține o poziție fixă în spațiu și timp (fig. LIII—11). Considerînd un element din suprafața imobilă a undei de com-

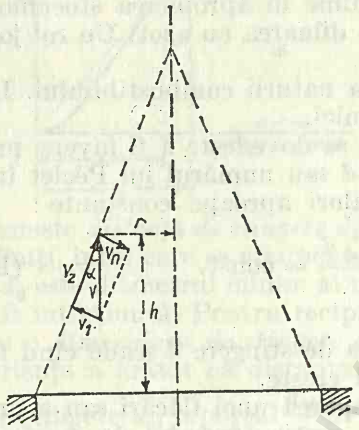


Fig. LIII — 11. — Schema flăcării stabilizate la un bec Bunsen.

bustie, între viteza de curgere a amestecului gazos și viteza normală V_n există relația :

$$V_n = V \sin \alpha, \qquad \text{(LIII, 4—4)}$$

α fiind unghiul dintre viteza de curgere și frontul undei. Pentru a deduce ecuația suprafeței frontului flăcării stabilizate, pentru un bec cilindric, să însemnăm prin h distanța verticală de la suprafața elementară situată la orificiul (gura) becului și prin r distanța sa pînă la axa tubului. Ecuația intersecției frontului flăcării printr-un plan axial satisface ecuația diferențială :

$$dh = \operatorname{cotg} \alpha \cdot dr = \pm \sqrt{\frac{1}{\sin^2 \alpha} - 1} \cdot$$

Înlocuind $\sin \alpha$ prin valoarea sa din (LIII, 4—4) se obține expresia :

$$dh = \pm \sqrt{\frac{V^2}{V_n^2} - 1}\, dr. \qquad \text{(LIII, 4—5)}$$

Viteza normală V_n fiind o proprietate intrinsecă a sistemului, dacă se neglijează efectul de perete, se poate admite că ea este constantă în orice punct de pe flacără iar forma acesteia depinde numai de distribuția vitezei locale de curgere a amestecului gazos. Vom distinge trei cazuri, care corespund la trei aproximații.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În *primul caz*, viteza de curgere este considerată constantă pentru întreaga secțiune a becului, inclusiv la pereți, adică $V = \bar{V}$, unde $\bar{V}$ este viteza medie a gazului nears. În acest caz, integrînd rezultă :

$$h = \pm r \sqrt{\frac{\bar{V}^2}{V_n^2} - 1} + \text{const.}$$

Pentru eliminarea constantei, ținem seamă de condiția limită :

$$r = R, \text{ cînd } h \to 0,$$

R fiind raza orificiului becului. Se obține pentru constantă :

$$\pm R \sqrt{\frac{\bar{V}^2}{V_n^2} - 1}.$$

Deci :

$$h = \pm (R - r) \sqrt{\frac{\bar{V}^2}{V_n^2} - 1}. \qquad \text{(LIII, 4—6)}$$

Suprafața frontului flăcării este un con perfect cu vîrful în sus sau în jos, după cum se admite soluția negativă sau pozitivă.

În al *doilea caz*, se presupune că gazul urmează ecuația lui Poiseuille[1]) :

$$V = \pm 2\bar{V}\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right).$$

Atunci :

$$\mathrm{d}h = \pm \sqrt{4\frac{\bar{V}^2}{V_n^2}\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^2 - 1}\,\mathrm{d}r. \qquad \text{(LIII, 4—6')}$$

Soluția ecuației este o integrală eliptică care conține o contradicție : se presupune că viteza de curgere variază de la 0 la $2\bar{V}$, cînd viteza normală de propagare rămîne constantă.

În al *treilea caz*, pentru a depăși această contradicție, Mache[2]) presupune că V variază cu distanța la axă după ecuația :

$$V = -\frac{a}{4f_1}\left(R^2 - r^2 + \frac{2f_1}{f_2}R\right), \qquad \text{(LIII, 4—7)}$$

f_1 și f_2 fiind coeficienții de vîscozitate și de frecare, iar a ține seama de pierderea de sarcină. Soluția este tot o integrală eliptică. Se obține pentru

[1]) E.A. Moelwyn Hughes, „Physical Chemistry", London, New York, Paris, 1957, p. 692.
[2]) H. Mache, „Die Physik der Verbrennungserscheinungen", Leipzig, 1918.

flacără o suprafață de revoluție, conică, ușor încurbată, cu vîrful deasupra sau dedesubtul orificiului becului care seamănă de aproape cu suprafața reală de combustie (fig. LIII—12). Cele două soluții, prima și ultima, corespund la o poziție stabilă a flcării.

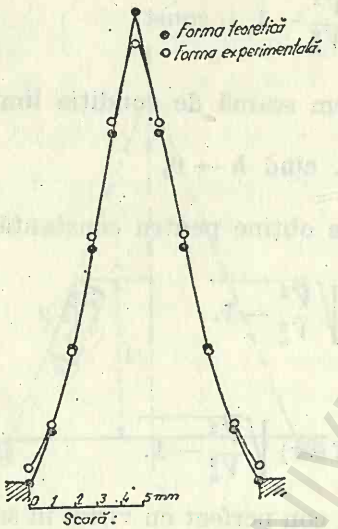


Fig. LIII — 12. — Forma teoretică și forma experimentală a flăcării stabilizate de la un bec Bunsen.

Flacăra becului Bunsen se menține în timp numai pentru o viteză adecvată a amestecului combustibil. Dacă viteza de curgere a acestuia este redusă comparativ cu viteza normală, flacăra se întoarce spre gazul nears și intră în bec. Fenomenul este numit *întoarcere a flăcării* (flash back). Dacă, din contră, gazul are viteză prea mare, se produce *desprinderea* (blow off) flăcării de orificiul becului. Uneori, pot fi observate *flăcări suspendate* (lifted flames), stabilizate la distanțe apreciabile deasupra becului.

Diagrama de stabilitate pentru diferite amestecuri combustibile, în aer, este reprezentată în figura LIII—13. Mărind viteza de curgere a

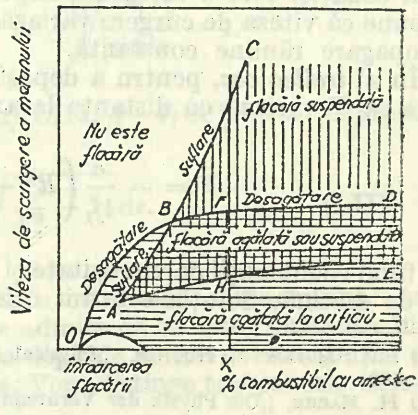


Fig. LIII—13. — Diagrama de stabilitate.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

unui amestec de compoziția X, începînd de la un punct care se află sub H, flacăra rămîne prinsă (accroché) pînă în F. Între F și G se produce o flacără suspendată care în punctul G este *suflată*. Scăzînd viteza de curgere, se va trece mai întîi prin flacără suspendată, între G și H; flacăra se prinde din nou (se réaccroche) în H și din H la X ea rămîne prinsă de orificiul becului. În puncte de abscisă inferioară punctului A are loc numai întoarcerea sau desprinderea flăcării.

Vîrful flăcării de la becul Bunsen, reprezentat în figura LIII—11 este idealizat. O reprezentare mai realistă este schițată în figura LIII—14.

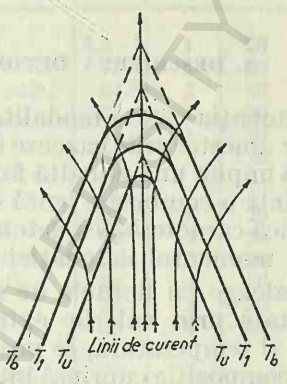


Fig. LIII—14. — Forma reală a flăcării de la becul Bunsen.

Liniile de flux ale amestecului gazos sînt divergente și vîrful conului rotunjit. Viteza de ardere a gazului care trece prin regiunea de încurbare a liniilor de temperatură descrește și gazul poate scăpa nears. Fenomenul se întîmplă la amestecuri care se află aproape de limita de aprindere. Totodată deasupra orificiului becului apare un spațiu mort, unde flacăra lipsește.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul LIV

DESPRE DETONAȚII ȘI PROPAGAREA DETONAȚIEI

În acest capitol atenția se va concentra asupra detonației în fază gazoasă. După descrierea fenomenului de detonație se va proceda la schițarea teoriei detonațiilor.

1. DESCRIEREA DETONAȚIEI ȘI A UNDEI DE DETONAȚIE

Detonația este o modalitate particulară de explozie. În majoritatea cazurilor amestecurile gazoase se pot aprinde sau detona. Numai condițiile din afară impun una sau altă formă de explozie. Nu rareori detonația debutează printr-o combustie lentă care se accelerează pentru a atinge o viteză supersonică caracteristică detonației. Intervalul de timp care separă aprinderea de momentul detonației formează *perioada de predetonație*.

Analoage cu limitele de inflamabilitate sînt *limitele de detonabilitate* reprezentate prin valorile extreme de concentrație între care, la anumită presiune și temperatură, se poate produce o detonație. Un *amestec detonabil* are o compoziție cuprinsă între aceste limite, care sînt ceva mai restrînse decît limitele de inflamabilitate.

Creșterea presiunii inițiale lărgește limitele de detonabilitate. Temperatura inițială pare a avea o influență redusă asupra acestor limite. Cu mult mai accentuată este influența unor adaosuri chimice, care în proporții reduse măresc aptitudinea de propagare a unei detonații. Astfel, umiditatea împinge limita superioară de detonabilitate a unui amestec de CO și O_2 de la 83 la 90%.

Undele de detonație cele mai simple sînt unde unidimensionale sau plane. Ele se obțin în tuburi închise la un capăt, în urma unei inițieri adecuate. Aceasta se poate efectua prin combustie (deflagrație) sau prin detonație.

La inițierea prin deflagrație, amestecul detonant, conținut în tub, se aprinde, în apropierea capătului său închis, cu ajutorul unei scîntei electrice. Deflagrația, inițial produsă, se poate transforma în detonație după ce unda de combustie a parcurs o anumită distanță δ, numită *distanță de inducție* sau de predetonație; timpul τ necesar pentru a parcurge această distanță se numește *perioadă de inducție*. Valorile numerice ale distanței de predetonație δ și ale perioadei de inducție τ sînt caracteristice pentru un amestec detonabil.

Lungimea tubului nu are influență asupra distanței de inducție, cu condiția ca tubul să nu fie prea scurt. Așa cum reiese din tabloul LIV —1, distanța de predetonație δ crește însă cu diametrul tubului σ. S-a propus următoarea relație empirică pentru variația cu diametrul:

$$\delta = \text{const.}\ \sigma + \delta. \qquad \text{(LIV, 1—1)}$$

Primul termen ține seama de timpul necesar pentru ca flacăra inițiată de scînteie să umple întreaga secțiune a tubului. Poate fi redus mărind numărul scînteilor simultane.

Creșterea presiunii inițiale are ca efect diminuarea sensibilă a distanței de inducție. Un efect invers produce ridicarea temperaturii inițiale a amestecului.

O influență asupra distanței de inducție exercită starea fizică a pereților și aditivii chimici. Astfel, prezența șicanelor metalice sau acoperirea pereților tubului cu nisip micșorează simțitor această distanță. O acțiune contrară pare a exercita porozitatea pereților. Dintre aditivi, a fost cercetat mai ales etilatul de plumb, pentru aplicațiile sale ca antidetonant în motoarele cu explozie. Rezultatele depind de natura amestecului gazos și de presiune.

Viteza de propagare a undei de detonație depinde de diametrul tubului, de presiunea și temperatura inițială a amestecului. Studiile experimentale efectuate de Kistiakowski [2] și colaboratorii au dus la următoarea relație empirică, care arată influența razei interne R a tubului :

TABLOUL LIV–1

Influența diametrului tubului, presiunii și temperaturii asupra distanței δ [1]

Amestecul	σ, cm	p, atm	T°C	δ, cm
CS_2+3O_2	6,5–7	1	20	48
	16	1	20	52
	24	1	20	58
	24	1	20	84
	43	1	20	105
	54	1	20	131
$H_2+0,5\ O_2$	25	1	20	70
	23	2	20	60
	25	3	20	52
	25	4	20	44
	25	5	20	35
	25	6	20	20
$H_2+0,5\ O_2$	–	1	15	60
	–	1	120–130	73
	–	1	160–180	78
	–	1	300–350	100

$$V_{DR} = V_D - \frac{\text{const.}}{R}, \qquad \text{(LIV, 1–2)}$$

în care V_{DR} este viteza măsurată a detonației, iar V_D ar fi viteza acesteia sustrasă însă influențelor tubului, adică pentru $R \to \infty$. Constanta este o caracteristică a amestecului gazos și oglindește grosimea frontului undei detonante. Vitezele de detonație variază între 1 500—4 000 m.s^{-1}.

În figura LIV—1 sînt date trei exemple de evoluție a temperaturii în detonația dintr-un amestec de $CO + 1,5\ O_2 + 0,1\ \%$, $Cr(CO)_6$ la presiuni inițiale de 8 și 21 mm Hg. Importanță prezintă fenomenele din primele 200 de microsecunde. Restul diagramei oglindește variații de temperatură datorate condițiilor experimentale și nu detonației propriu-zise. În primele 10 microsecunde, temperatura crește repede de la valoarea

[1] A. VAN TIGGELEN, op.cit., II, p. 850, cap. XI, întocmit de A. VAN TIGGELEN și G. DE SOETE.

[2] Pentru metodele experimentale utilizate la măsurarea diferitelor mărimi menționate aici : A. VAN TIGGELEN, op.cit., II, p. 820–867.

sa inițială, pentru ca în următoarele cîteva sute de microsecunde să continuă să crească încet.

Detonația este de asemenea însoțită de o creștere accentuată a presiunii în spatele frontului de detonație, ceea ce rezultă din figura

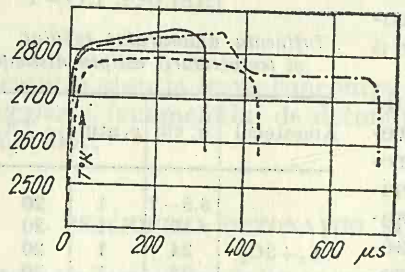


Fig. LIV — 1. — Evoluția temperaturii în unda de detonație.

LIV — 2 care se referă la un amestec de $H_2 + 0{,}5O_2$. Presiunea prezintă o creastă la cîteva microsecunde de la inițierea detonației.

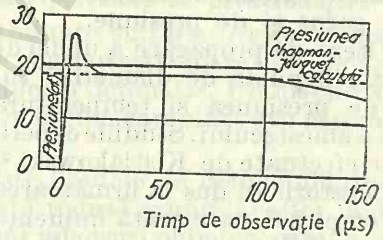


Fig. LIV — 2. — Evoluția presiunii într-o undă stabilă de detonație.

În figura LIV—3 este reprezentat profilul densităților în unda de detonație dintr-un amestec de $H_2 + 0{,}5\,O_2 + 0{,}15\,Xe + 0{,}45\,H_2O$, la 44 mmHg. Raportul $\frac{\rho}{\rho_1}$ (ρ_1, valoarea inițială a densității) crește brusc în primele

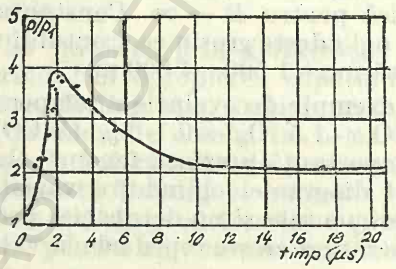


Fig. LIV—3. — Evoluția densității într-o undă de detonație.

două microsecunde pentru ca apoi să descrească treptat spre o valoare asimptotică.

Grosimea zonei de reacție în detonații normale este cuprinsă între 1 și cîțiva milimetri, la presiunea pînă la o atmosferă.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În afară de undele plane de detonație, produse în tuburi, au fost studiate și undele sferice de detonație. Ele sînt inițiate în baloane de sticlă sau de cauciuc subțire, ori în bule de săpun.

Detonația este inițiată obișnuit prin scînteie electrică. În raport cu limitele de detonabilitate observate în tuburi, în detonațiile sferice limitele sînt restrînse. Vitezele de detonație sferice nu diferă, practic, de ale undelor plane.

2. TEORIA DETONAȚIEI ÎN FAZĂ GAZOASĂ

Berthelot și Vieille [1]) au arătat pentru prima dată că detonația prezintă caracterul propagării unei unde de combustie, cu viteză supersonică. Vieille [2]) a întrevăzut existența și rolul *undelor de șoc* în fenomenele de detonație. În urma analizei termo și aerodinamice a fenomenului, Chapman [3]) și Jouguet[4]) au putut formula ipoteza că unda de detonație este în realitate o undă de șoc urmată de aproape de o undă de combustie. Această teorie, dezvoltată de mai mulți cercetători, a ajuns la forma actuală grație lucrărilor lui Doering[5]), von Neumann [6]) și Zeldovici [7]). Din aceste lucrări reiese că detonația constă dintr-o *auto-aprindere* produsă fără întrerupere în spatele unei *unde de șoc*, întreținută ea însăși prin *energia de combustie*. De aici necesitatea de a preceda teoria detonației de cîteva noțiuni despre undele de șoc.

Undele de șoc sînt caracterizate prin gradienți de temperatură, de presiune și de densitate extrem de ridicați, într-o zonă care separă două stări stabile din punct de vedere aerotermodinamic. Un microvolum de gaz, măturat de undă, trece ireversibil dintr-o stare în alta. Grosimea de undă în care se desfășoară procesele este așa de redusă că poate fi asimilată cu o discontinuitate în urma căreia, temperatura, presiunea, energia, densitatea și entropia suferă variații instantanee de la o stare la alta, în care gradienții diferiților parametri sînt egali cu zero. În cele ce urmează gazele vor fi considerate ca perfecte, nevîscoase și neconductive.

Să însemnăm prin indicii 1 și 2 mărimile în stările 1 și 2, adică înainte și după trecerea undei de șoc. Ținînd seamă de legile de conservare a masei, cantității de mișcare și energiei, se poate scrie :

$$\rho_1 V_1 = \rho_2 V_2 = \dot{m}, \qquad \text{(LIV, 2—1)}$$

$$p_1 + \rho_1 V_1^2 = p_2 + \rho_2 V_2^2, \qquad \text{(LIV, 2—2)}$$

$$H_1 + \frac{V_1^2}{2} = H_2 + \frac{V_2^2}{2}, \qquad \text{(LIV, 2—3)}$$

---

[1]) M. Berthelot, P. Vieille, Compt. rend., **93**, 18 (1881) ; **94**, 103. 151 (1882).

[2]) P. Vieille, *Compt.Rend.* **129**, 1228 (1899) ; **133**, 413 (1900).

[3]) D. L. Chapman, *Philos.Mag.*, **47** (5), 90 (1899).

[4]) G. Jouguet, *J.Math, pures et appl.*, **1**(6), 347 (1905) ; „Mécanique des explosifs", Paris, 1917 ; Proc. second internat. Congress on appl. Mech., p. 12, 1927.

[5]) W. Doering, *Ann.Phys.*, **43** (5), 421) (1943) ; V. D. T. Forschungsber. nr. 1939 ; 1944.

[6]) J. von Neumann, Off. sci.Res.Develop., Rep. nr. 9, 549. 1942.

[7]) Y. B. Zeldovici, „Theory of Combustion and Detonation in Gazes", traducere din l. rusă de Air Material Command, 1949.

unde $\dot{m}$ reprezintă fluxul de masă pe unitatea de suprafață din front: V_1 și V_2 sînt vitezele gazului în raport cu unda de șoc, înainte și după trecerea sa: H_1 și H_2 sînt entalpiile pe unitatea de masă ale amestecului gazos în stările 1 și 2: p_1 și p_2 sînt presiunile. Însemnînd cu V_s, W_1 și W_2 viteza spațială a undei și vitezele materiale ale gazului în stările 1, 2 în raport cu un sistem de coordonate fixe, rezultă:

$$V_1 = -V_s + W_1, \qquad \text{(LIV, 2—4)}$$

$$V_2 = +V_s - W_2. \qquad \text{(LIV, 2—5)}$$

Semnul plus corespunde sensului de deplasare a undei de șoc.

Combinînd ecuațiile (LIV, 2—1), (LIV, 2—2), (LIV, 2—3) se obține ecuația *curbei lui Hugoniot*, caracteristică pentru o undă de șoc:

$$H_2 - H_1 = \frac{1}{2}(p_2 - p_1)\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right). \qquad \text{(LIV, 2—6)}$$

Într-o diagramă $p = f\left(\frac{1}{\rho}\right)$ această ecuație fixează locul geometric al stărilor p_2, ρ_2 care pot fi obținute plecînd de la o stare p_1, ρ_1 prin compresiune adiabatică, neizentropică (fig. LIV—4, curba (A). Panta unei

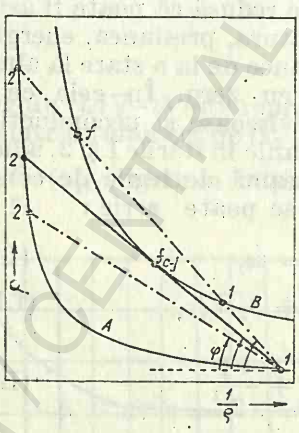


Fig. LIV—4. — Schema curbelor adiabatice dinamice.

drepte care trece prin p_1, ρ_1 și unul din punctele p_2, ρ_2 este caracterizată prin expresia:

$$\dot{m}^2 = \frac{p_2 - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}} = \operatorname{tg}\varphi, \qquad \text{(LIV, 2—7)}$$

care se obține eliminînd vitezele între ecuațiile (LIV, 2—1) și (LIV, 2—2). Dreptele astfel rezultate sînt numite *drepte Rayleigh*. Din (LIV, 2—1), (LIV, 2—4) și LIV, 2—5) rezultă :

$$V_1 = -V_s + W_1 = \frac{1}{\rho_1}\sqrt{\frac{p_2 - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}}} = \frac{1}{\rho_1}\sqrt{\operatorname{tg}\varphi}, \qquad \text{(LIV, 2—8)}$$

$$V_2 = V_s - W_2 = \frac{1}{\rho_2}\sqrt{\frac{p_2 - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}}} = \frac{1}{\rho_2}\sqrt{\operatorname{tg}\varphi}. \qquad \text{(LIV, 2—9)}$$

Panta acestor drepte determină deci vitezele, în raport cu șocul de gaz, din stările 1, 2.

Dacă șocul este suficient de puternic, temperatura T_2 și presiunea p_2 ajung la așa valori că inflamarea amestecului urmează după un scurt timp și starea 2 se convertește atunci progresiv într-o stare f caracterizată printr-o combustie completă a reactanților care ajung la echilibru termodinamic. Însemnînd prin Q_1 căldura de combustie pe unitatea de masă, la temperatura T_1 iar prin indicele f gazul complet ars și în echilibru termodinamic, ecuațiile de conservare între stările inițială 1 și finală f devin :

$$\rho_f V_f = \rho_1 V_1 = \dot{m}, \qquad \text{(LIV, 2—10)}$$

$$p_f + \rho_f V_f^2 = p_1 + \rho_1 V_1^2, \qquad \text{(LIV, 2—11)}$$

$$(M_f - M_1) + \frac{V_f^2}{2} = Q_1 + \frac{V_1^2}{2}. \qquad \text{(LIV, 2—12)}$$

Plecînd de la aceste relații se deduce *ecuația lui Hugoniot pentru detonație* sau *produșii de combustie* :

$$H_f - H_1 - Q_1 = \frac{1}{2}(p_f - p_1)\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_f}\right). \qquad \text{(LIV, 2—13)}$$

În figura L LIV—4, diagrama $p = f\left(\frac{1}{\rho}\right)$ este reprezentată prin curba B.

Dreptele Rayleigh sînt caracterizate prin pante :

$$\dot{m}^2 = \frac{p_f - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_f}}. \qquad \text{(LIV, 2—14)}$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Viteza gazului nears V_1 în raport cu unda de detonație este dată de expresia :

$$V_1 = -V_D + W_1 = \frac{1}{\rho_1}\sqrt{\frac{p_f - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_f}}}. \qquad \text{(LIV, 2—15)}$$

Viteza gazului ars V_f' în raport cu unda de detonație este, la rîndul său :

$$V_f = V_D - W_f = \frac{1}{\rho_f}\sqrt{\frac{p_f - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_f}}}. \qquad \text{(LIV, 2—16)}$$

Viteza V_D este viteza undei în raport cu un sistem de axe fixe, în raport cu tubul, spre exemplu.

În măsurătorile experimentale gazul nears este obișnuit în repaus. În acest caz $W_1 = 0$ și $|V_s| = |V_D|$. Pentru ca unda de șoc și zona de combustie să rămînă asociate, adică unda de detonație să se mențină stabilă, trebuie ca ea să aibă aceeași viteză de propagare în raport cu gazul nears. Cînd $W_1 = 0$, această condiție devine :

$$|V_D| = |V_s| = \frac{1}{\rho_1}\sqrt{\frac{p_f - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_f}}} = \frac{1}{\rho_1}\sqrt{\frac{p_2 - p_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}}} \qquad \text{(LIV, 2—17)}$$

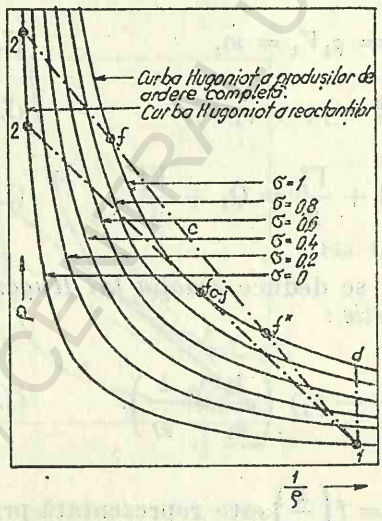


Fig. LIV—5. — Schema diverselor stări intermediare.

Din această condiție reiese că stările 2 și f se găsesc pe aceeași dreaptă Rayleigh. Există însă o infinitate de drepte Rayleigh care pot lega starea 1 cu stările 2 și f. Chapman și Jouguet au sugerat că dreapta Rayleigh care poate asigura o detonație stabilă este *tangentă* la curba Hugoniot a produșilor. Această condiție este numită „*ipoteza Chapman — Jouguet*", iar punctul de tangență este numit „*punct Chapman — Jouguet*" : fig. LIV—5. Experiența confirmă această ipoteză și așa cum reiese din tabloul LIV—2,

există o bună concordanță între vitezele de detonație deduse din dreapta lui Rayleigh tangentă la curba Hugoniot pentru produși și vitezele experimentale.

TABLOUL LIV—2

Vitezele de detonație în tuburi

Amestecul	V_D, $m \cdot s^{-1}$		Amestecul	V_D, $m \cdot s^{-1}$	
	exper.	calc.		exper,.	calc.
$H_2 + 0{,}50\ O_2$	2825	2852	$CH_4 + O_2$	2528	2637
$H_2 + 0{,}5\ O_2 + 0{,}5\ N_2$	2407	2378	$C_2H_2 + 0{,}43\ O_2$	2190	2207
$H_2 + 0{,}5\ O_2 + 2{,}5\ He$	3100	3013	$C_2H_2 + 0{,}89\ O_2$	2825	2825
$HN_3 + N_2$	2320	2278	$C_2H_2 + 3\ O_2$	2332	2826
$C_2N_2 + O_2$	2765	2759	$C_2H_2 + 15\ O_2$	1609	1598

Urmărit pe diagramele din figura LIV—5, procesul de detonație prezintă următoarea evoluție : în trecerea sa, unda de șoc, face să treacă gazul din starea 1 în starea 2, fără să aibă loc reacția chimică. După un foarte scurt laps de timp, aceasta se declanșează și se produce aprinderea amestecului, ceea ce aduce reactanții spre produșii de reacție. Gazele vor evolua deci din starea 2 spre starea f (starea Chapman — Jouguet), trecînd printr-o succesiune de stări, situate pe aceeași dreaptă Rayleigh, caracterizate deci prin aceeași viteză. Stările intermediare corespund la creșteri de avans progresive σ, ale reacției chimice. În figura LIV—5 sînt trasate curbele lui Hugoniot intermediare între curba reactanților ($\sigma = 0$) și a produșilor ($\sigma = 1$); ele corespund la diferite creșteri de avans ale reacției. Starea 2 este numită *punctul lui von Neumann*. Din cauza viscozității reactanților și a altor fenomene de transport (difuzie, conductivitate) trecerea din starea 2 în starea f nu urmează strict dreapta Rayleigh.

Curba Hugoniot a produșilor de combustie permite deducerea vitezei de detonație. Plecînd de la mărimile inițiale p_1, ρ_1, T_1, H_1, Q_1 care sînt cunoscute [1]) se poate construi curba Hugoniot pentru o serie de temperaturi T_f. Admițînd că gazele sînt perfecte, se poate scrie :

$$p = n\,RT\rho = \rho \mathcal{R} T,$$

unde $\mathcal{R} = \dfrac{R}{M}$ reprezintă constanta gazelor pe unitatea de masă, iar n este egal cu numărul de moli pe unitatea de masă. Înlocuind aceste mărimi în ecuația lui Hugoniot (LIV, 2 — 13), se obține expresia :

$$\frac{2p_1}{\rho_f} = \left[\mathcal{R}_f T_f - 2(H_f - H_1 - Q_1) - \frac{p_1}{\rho_1}\right] + \sqrt{\left[2\left(H_f - H_1 - Q_1 + \frac{p_1}{\rho_1} - \mathcal{R}_f T_f\right)\right]^2 + 4\,\frac{p_1}{\rho_1}\,\mathcal{R}_f T_f}\,. \qquad \text{(LIV, 2—18)}$$

[1]) Din diferite tabele cum sînt : R. D. Rassim, „Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", Pittsburg, 1953,

Pentru diferite temperaturi T_f se pot calcula, în principiu, o serie de puncte Chapman — Jouguet la care corespund diferite viteze teoretice de detonare. Au fost elaborate și alte metode de calcul mai practice și mai-exacte.

În încheiere redăm în figura LIV — 6 profilele temperaturii, presiunii și densității în zona de reacție dintr-o undă de detonație. La început viteza de reacție crește repede și odată cu aceasta și temperatura,

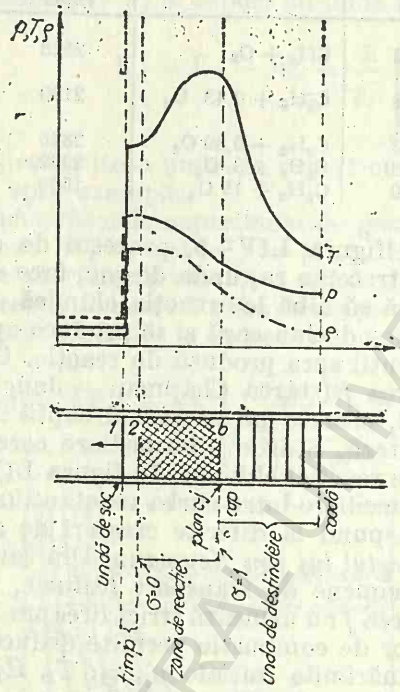


Fig. LIV — 6. — Schema profilelor presiunii, densității și temperaturii.

presiunea și densitatea. Pe măsură ce reactanții se epuizează, creșterea vitezei se încetinește și odată cu ea și a temperaturii, tinzînd ambele spre valori asimptotice. Zona de reacție se limitează la valoarea abscisei x la care viteza de reacție devine maximă. Este de ordinul a 1 cm sau mai puțin. Timpul τ_r necesar pentru terminarea combustiei poate fi apreciat din relația :

$$x = \tau_r \bar{c}_f = \tau_r \sqrt{\frac{8R\,T_f}{\pi\,M}},$$

în care $\bar{c}_f$ este viteza medie a moleculelor gazului. Luînd $M \sim 60$, $T_f \sim$ $\sim 2000°$ și $x \sim 1$ cm se obține ca ordin de mărime microsecunda.

BCU VSI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE I

FACTORII DE TRANSFORMARE [1])

Unităţi	cm^{-1}	s^{-1}(Hz)	erg
1 cm^{-1}	1	$2{,}99793 \cdot 10^{-11}$	$1{,}98618 \cdot 10^{-16}$
1 s^{-1} = Hz	$3{,}33563 \cdot 10^{-11}$	1	$6{,}6252 \cdot 10^{-27}$
1 erg	$5{,}0348 \cdot 10^{15}$	$1{,}50940 \cdot 10^{26}$	1
1 eV	8066,0	$2{,}41814 \cdot 10^{14}$	$1{,}60221 \cdot 10^{-12}$
1 °K	0,69502	$2{,}0836 \cdot 10^{10}$	$1{,}88044 \cdot 10^{-16}$
1 cal·mol^{-1}	0,34947	$1{,}0477 \cdot 10^{10}$	$6{,}9412 \cdot 10^{-17}$

eV	°K	cal·mol^{-1}
$1{,}23977 \cdot 10^{-4}$	1,4388	2,8584
$4{,}13541 \cdot 10^{-15}$	$4{,}7954 \cdot 10^{-11}$	$0{,}95447 \cdot 10^{-10}$
$6{,}2414 \cdot 10^{11}$	$7{,}2440 \cdot 10^{15}$	$1{,}4407 \cdot 10^{16}$
1	11605,4	23082
$0{,}86167 \cdot 10^{-4}$	1	1,9888
$4{,}3323 \cdot 10^{-5}$	0,50282	1

APENDICE II

EVALUAREA INTEGRALEI DIN EXPRESIA:

$$p_{1,0} = A \left(\frac{\mu}{kT}\right) e^{\pm \frac{h\nu}{2kT}} \int_0^\infty w_a \, e^{\left[-\frac{4\pi^2\nu}{\alpha w_a} - \frac{\mu w_a^2}{2kT}\right]} d w_a. \qquad (V, 3-11)$$

Exponenţiala de sub integrală este cea mai sensibilă funcţie de viteza relativă medie w_a şi prezintă un maxim pronunţat pentru o valoare $\overset{*}{w}_a$ care corespunde la exponentul minim. Deci:

$$\frac{d}{dw_a}\left[\frac{4\pi^2\nu}{\alpha w_a} + \frac{\mu w_a^2}{2kT}\right] = -\frac{4\pi^2\nu}{\alpha \overset{*}{w}_a^2} + \frac{\mu \overset{*}{w}_a}{kT} = 0.$$

Rezolvind în raport cu $\overset{*}{w}_a$, se obţine:

$$\overset{*}{w}_a = \left(\frac{4\pi^2\nu kT}{\alpha\mu}\right)^{1/3}. \qquad (1)$$

---

[1]) M. A. Eliaşevici, „Spectroscopia atomică şi moleculară" traducere din l. rusă, Bucureşti, 1966, p, 20.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dezvoltînd exponentul în jurul valorii subminime, rezultă :

$$-\frac{4\pi^2\nu}{\alpha w_a}-\frac{\mu w_a^2}{2kT}=-\frac{4\pi^2\nu}{\alpha \overset{*}{w}_a}-\frac{\mu \overset{*}{w}_a}{2kT}-\frac{3}{2}\frac{\mu}{kT}(w_a-\overset{*}{w}_a)^2=$$

$$=-3\left(\frac{2\pi^4\mu\nu^2}{\alpha^2 kT}\right)^{1/3}-\frac{3}{2}\frac{\mu}{kT}(w-\overset{*}{w}_a)^2. \qquad (2)$$

Introducînd acest rezultat în expresia (V, 3 — 11), aceasta devine :

$$p_{1,0}=A\left(\frac{\mu}{kT}\right)e^{-3\left(\frac{2\pi^4\mu\nu^2}{\alpha^2 kT}\right)^{1/3}\pm\frac{h\nu}{2kT}}\int_0^\infty w_a\, e^{-\frac{3\mu}{2kT}(w_a-\overset{*}{w}_a)^2}\, dw_a.$$

Este ecuația (V, 3 — 12), de care ne-am folosit în § V.3.

APENDICE III

Oscilatorul armonic are două grade de libertate iar energia sa ε este dată de suma a doi termeni pătratici :

$$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}+\frac{k}{2}q^2,$$

unde m este masa, p momentul liniar, q elongația, iar k constanta elastică a oscilatorului.

Dintr-un sistem de n oscilatori armonici, probabilitatea ca un oscilator să aibă energia cuprinsă între ε și $\varepsilon+d\varepsilon$ este dată de expresia [1] :

$$\frac{1}{kT}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d\varepsilon.$$

Probabilitatea ca cei n oscilatori armonici să aibă concomitent energii cuprinse între ε_1 și $\varepsilon_1+d\varepsilon_1$, ε_2 și $\varepsilon_2+d\varepsilon_2$ ..... ε_n și $\varepsilon_n+d\varepsilon_n$ este un produs de expresii de forma precedentă :

$$\frac{1}{(kT)^n}e^{-\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2+\ldots+\varepsilon_n}{kT}}d\varepsilon_1 d\varepsilon_2\ldots d\varepsilon_n=\frac{1}{(kT)^n}e^{-\frac{E}{kT}}d\varepsilon_1 d\varepsilon_2\ldots d\varepsilon_n, \qquad (1)$$

E fiind energia sistemului de oscilatori. Cum ε_i este totdeauna pozitiv, :

$$\int_{\Sigma\varepsilon_i\leqslant E}\ldots\int d\varepsilon_1 d\varepsilon_2\ldots d\varepsilon_n=\int_0^E d\varepsilon_1\int_0^{E-\varepsilon_1}d\varepsilon_2\ldots\int_0^{E-\varepsilon_1-\ldots-\varepsilon_{n-1}}d\varepsilon_n=\frac{E^n}{n!}. \qquad (2)$$

---

[1] Vol. II. 1, ecuația (I, 8 — 9).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Atunci :

$$\int_{\Sigma\varepsilon_i \leqslant E-E_0} \cdots \int d\varepsilon_2 \ldots d\varepsilon_n = \frac{(E-E_0)^{n-1}}{(n-1)!},$$

$$\int_{\Sigma\varepsilon_i \leqslant E} \cdots\cdots \int d\varepsilon_2 \ldots d\varepsilon_n = \frac{E^{n-1}}{(n-1)!}.$$

Expresia (VI, 3—25) este tocmai raportul acestor relaţii, care este egal cu $\left(\frac{E-E_0}{E}\right)^{n-1}$.

APENDICE IV

Între funcţia totală de partiţie F pe unitatea de volum şi energia liberă A a unui mol de gaz, există relaţia [1] :

$$A = -RT \ln F. \tag{1}$$

Totodată, în termodinamică se demonstrează relaţia [2] :

$$\Delta A = -RT \ln K_c, \tag{2}$$

în care ΔA reprezintă variaţia stoechiometrică a energiei libere. Pentru reacţia de echilibru :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows M^*$$

această variaţie este dată de expresia :

$$\Delta A = A_M^* - (\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots) = A_M^* - \Sigma \nu_i A_i, \tag{3}$$

$A_1, A_2, \ldots, A_M^*$ fiind energiile libere ale reactanţilor şi complexului activat. Înlocuind energiile libere prin funcţiile de partiţie, se obţine relaţia :

$$\ln F_M^* - \Sigma \nu_i \ln F_i = \ln K_c \tag{4}$$

sau :

$$\frac{F_M^*}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \ldots} = K_c. \tag{5}$$

Funcţia de partiţie F_i este dată de expresia [3] :

$$F_i = \Sigma g_i e^{-\frac{\varepsilon_i'}{kT}}, \tag{6}$$

---

[1] Vol. II, 1, ecuaţia (VII, 1 — 7).
[2] Vol. I, 1, ecuaţia (II, 4 — 2).
[3] Vol. II, 1, ecuaţia (V, 2 — 17).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ε_i fiind energia unei molecule i iar g_i degenerarea corespunzătoare. Luînd ca nivel de referință pentru energie, nivelul cuantic cel mai coborît, de la 0 absolut, la care energia este egală cu ε_0, putem scrie:

$$\varepsilon_i' = \varepsilon_0 + \varepsilon_i, \tag{7}$$

iar expresia funcției de partiție devine:

$$F_i = e^{-\frac{(\varepsilon_0)_i}{kT}} \Sigma g_i \; e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{(\varepsilon_0)_i}{kT}} F_i^0, \tag{8}$$

F_i^0 fiind acum funcția de partiție raportată la o stare standard de referință. În urma acestei precizări, se obține pentru constanta de echilibru:

$$\frac{F_M^{*0}}{F_1^{0\nu_1} F_2^{0\nu_2} \ldots} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = K_c, \tag{9}$$

expresie în care:

$$\varepsilon_0 = (\varepsilon_0)_M^* - \Sigma \nu_i (\varepsilon_0)_i. \tag{10}$$

Cum $e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = e^{-\frac{E_0}{RT}}$, unde E_0 se raportează la un mol, rezultă:

$$\frac{F_M^{*0}}{F_1^{0\nu_1} F_2^{0\nu_2} \ldots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = K_c. \tag{11}$$

Pentru simplificarea notației se poate renunța la indicele din dreapta sus și notația F_i^0 se înlocuiește prin F_i. Constanta de echilibru K_c devine atunci

$$\frac{F_M^*}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \ldots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = K_c. \tag{12}$$

E este ecuația (VII, 1 — 6), de care ne-am folosit în § VII, 1.

APENDICE V

REGULA PRODUSULUI A LUI TELLER—REDLICH

Dacă un atom dintr-o moleculă este înlocuit printr-un atom izotop, energia potențială și configurația moleculei nu se schimbă sensibil. Dar din cauza schimbării masei reduse, frecvențele de vibrație pot varia considerabil. O analiză exactă a frecvențelor implică o analiză mai amănunțită a maselor reduse efective pentru diferitele moduri normale de vibrație. Regula produsului a lui Teller-Redlich aduce o simplificare acestei analize.

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Pentru enunțul regulii, fie m_{1j}, și m_{2j} ($j = 1,2\ldots$) masele atomilor individuali din două molecule izotope, de greutățile moleculare M_1 și M_2, ale căror momente de inerție sînt I_{A_1}, I_{B_1}, I_{C_1} și I_{A_2}, I_{B_2}, I_{C_2}. Dacă ν_{1i} și ν_{2i} ($i = 1, 2, \ldots, 3n-6$) sînt frecvențele lor de vibrație, exprimate în numere de undă, regula produsului este dată de expresia [1]:

$$\prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\nu_{1i}}{\nu_{2i}} = \prod_{j=1}^{n} \left(\frac{m_{2j}}{m_{1j}}\right)^{3/2} \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{A_1} I_{B_1} I_{C_1}}{I_{A_2} I_{B_2} I_{C_2}}\right)^{1/2}. \tag{1}$$

În urma acestei relații, ecuația (VIII, 4 — 2) devine:

$$\frac{F_2}{F_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \prod_{j=1}^{n} \left(\frac{m_{2j}}{m_{1j}}\right)^{3/2} \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\nu_{2i}}{\nu_{1i}} e^{\frac{hc(\nu_{1i}-\nu_{2i})}{2kT}} \frac{\left(1 - e^{-\frac{hc\nu_{1i}}{kT}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{hc\nu_{2i}}{kT}}\right)} \tag{2}$$

sau, punînd $\frac{hc\nu_i}{kT} = u_i$:

$$\prod_{j=1}^{n} \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{F_2}{F_1} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{u_{2i}}{u_{1i}} e^{\frac{u_{1i}-u_{2i}}{2}} \frac{1 - e^{-u_{1i}}}{1 - e^{-u_{2i}}}.$$

Este ecuația (VIII, 4 — 7) de care ne-am folosit în § VIII, 4.

APENDICE VI

La efectuarea integralei:

$$Q_t = \int_{-\infty}^{1} \frac{\alpha e^{\alpha y}}{1 + e^{\beta y}} dy$$

sînt de deosebit trei cazuri:

Primul caz: $\alpha > \beta$. Se desface mai întîi integrala în alte două integrale:

$$\int_{-\infty}^{1} \frac{\alpha e^{\alpha y}}{1 + e^{\beta y}} dy = \int_{-\infty}^{0} \frac{\alpha e^{\alpha y}}{1 + e^{\beta y}} dy + \int_{0}^{1} \frac{\alpha e^{\alpha y}}{1 + e^{\beta y}} dy.$$

---

[1] N. Davidson, „Statistical Mechanics", New York, San Francisco, Toronto, London, 1962, p. 202.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Operînd împărțirea în prima integrală, se obține dezvoltarea :

$$\frac{\alpha e^{\alpha y}}{1+e^{\beta y}} = \alpha e^{\alpha y}(1 - e^{\beta y} + e^{2\beta y} - e^{3\beta y} + \ldots + (-1)^p e^{p\beta y} + \ldots) =$$

$$= \alpha (e^{\alpha y} - e^{(\alpha+\beta)y} + e^{(\alpha+2\beta)y} + \ldots + (-1)^p e^{(\alpha+p\beta)y} + \ldots).$$

Deoarece $e^{\beta y} < 1$ și $y < 0$, se poate integra dezvoltarea termen cu termen. Rezultă astfel :

$$\int_{-\infty}^{0} \frac{\alpha e^{\alpha y}}{1+e^{\beta y}} dy = \alpha \left(\frac{1}{\alpha} e^{\alpha y} - \frac{1}{\alpha+\beta} e^{(\alpha+\beta)y} + \frac{1}{\alpha+2\beta} e^{(\alpha+2\beta)y} - \frac{1}{\alpha+3\beta} e^{(\alpha+3\beta)y} + \ldots \right|_{-\infty}^{+0} \quad (1)$$

$$= \alpha \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha+\beta} + \frac{1}{\alpha+2\beta} - \frac{1}{\alpha+3\beta} + \ldots \right) = 1 - \frac{\alpha}{\alpha+\beta} + \frac{\alpha}{\alpha+2\beta} + \ldots$$

Pentru efectuarea integralei a doua : Cum $e^{\beta y} > 1$, $y > 0$, se împarte la numărător și numitor cu $e^{\beta y}$ și apoi se efectuează împărțirea :

$$\frac{\alpha e^{\alpha y}}{1+e^{\beta y}} = \frac{\alpha e^{(\alpha-\beta)y}}{1+e^{-\beta y}} = \alpha e^{(\alpha-\beta)y}(1 - e^{-\beta y} + e^{-2\beta y} - e^{-3\beta y} + \ldots)$$

$$= \alpha (e^{(\alpha-\beta)y} - e^{(\alpha-2\beta)y} + e^{(\alpha-3\beta)y} - \ldots).$$

Procedînd ca mai înainte se obține a doua integrală :

$$\int_{0}^{1} \frac{\alpha e^{\alpha y}}{1+e^{\beta y}} dy = \alpha \left(\frac{e^{(\alpha-\beta)y}}{\alpha-\beta} - \frac{e^{(\alpha-2\beta)y}}{\alpha-2\beta} + \frac{e^{(\alpha-3\beta)y}}{\alpha-3\beta} - \ldots \right|_{0}^{1}$$

$$= \alpha \left(\frac{e^{\alpha-\beta}}{\alpha-\beta} - \frac{e^{\alpha-2\beta}}{\alpha-2\beta} + \frac{e^{\alpha-3\beta}}{\alpha-3\beta} - \ldots \right) -$$

$$- \alpha \left(\frac{1}{\alpha-\beta} - \frac{1}{\alpha-2\beta} + \frac{1}{\alpha-3\beta} - \ldots \right) =$$

$$= \frac{\alpha e^{\alpha-\beta}}{\alpha-\beta} \left(1 - \frac{\alpha-\beta}{\alpha-2\beta} e^{-\beta} + \frac{\alpha-\beta}{\alpha-3\beta} e^{-2\beta} - \ldots \right) - \quad (2)$$

$$- \alpha \left(\frac{1}{\alpha-\beta} - \frac{1}{\alpha-2\beta} + \frac{1}{\alpha-3\beta} - \ldots \right)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Însumînd rezultatele (1) și (2) se obține integrala căutată:

$$\int_{-\infty}^{1} \frac{\alpha e^{\alpha y}}{1+e^{\beta y}}\,dy = \alpha\left(1-\frac{1}{\alpha+\beta}+\frac{1}{\alpha+2\beta}-\frac{1}{\alpha+3\beta}+\cdots\right)+$$

$$+\frac{\alpha e^{\alpha-\beta}}{\alpha-\beta}\left(1-\frac{\alpha-\beta}{\alpha-2\beta}e^{-\beta}+\frac{\alpha-\beta}{\alpha-3\beta}e^{-2\beta}+\cdots\right)-\alpha\left(\frac{1}{\alpha-\beta}-\frac{1}{\alpha-2\beta}+\frac{1}{\alpha-3\beta}-\cdots\right).$$

Cum $\alpha > \beta$, termenii $\frac{1}{\alpha+n\beta}$ și $\frac{1}{\alpha-n\beta}$ sînt comparabili; prima și a treia paranteză sînt deci aproximativ egale. Totodată $e^{-n\beta}$ scade repede cu n. Rezultă astfel:

$$\int_{-\infty}^{+1} \frac{\alpha e^{\alpha y}}{1+e^{\beta y}}\,dy = \frac{\alpha e^{-\beta}}{\alpha-\beta}\left[1+0\left(e^{-\beta}\right)\right], \tag{3}$$

unde $0\left(e^{-\beta}\right)$ este o expresie cu termeni în $e^{-\beta}$ care tind spre zero.

Al doilea caz: $\alpha = \beta$. Integrarea nu prezintă dificultăți.

Al treilea caz: $\alpha < \beta$. Se face substituția: $e^{\alpha y} = x$. Atunci $\alpha e^{\alpha y}\,dy = dx, e^{\beta y} = (e^{\alpha y})^{\frac{\beta}{\alpha}} = x^{\frac{\beta}{\alpha}}$ și integrala devine:

$$\int_{-\infty}^{1} \frac{\alpha e^{\alpha y}}{1+e^{\beta y}}\,dy = \int_{0}^{e^{\alpha}} \frac{dx}{1+x^{\frac{\beta}{\alpha}}} = \int_{0}^{\infty} \frac{dx}{1+x^{\frac{\beta}{\alpha}}} - \int_{e^{\alpha}}^{\infty} \frac{dx}{1+x^{\frac{\beta}{\alpha}}} \tag{4}$$

Pentru efectuarea primei integrale se face substituția: $\frac{1}{1+x^{\frac{\beta}{\alpha}}} = z$. Atunci $x^{\frac{\beta}{\alpha}} = \frac{1}{z}-1, x = \left(\frac{1}{z}-1\right)^{\frac{\alpha}{\beta}}, dx = -\frac{\alpha}{\beta}\,\frac{(1-z)^{\frac{\alpha}{\beta}-1}}{z^{\frac{\alpha}{\beta}+1}}\,dz$ iar limitele devin: cînd $x \to \infty$, $z \to 0$, cînd $x = 0$, $z = 1$.

Deci:

$$\int_{0}^{\infty} \frac{dx}{1+x^{\frac{\beta}{\alpha}}} = \frac{\alpha}{\beta}\int_{0}^{1} z^{-\frac{\alpha}{\beta}}(1-z)^{\frac{\alpha}{\beta}-1}\,dz \tag{5}$$

Punînd $-\frac{\alpha}{\beta} = p-1$, $\frac{\alpha}{\beta}-1 = q-1$, integrala devine:

$$\int_{0}^{\infty} \frac{dx}{1+x^{\frac{\beta}{\alpha}}} = \frac{\alpha}{\beta}\int_{0}^{1} z^{p-1}(1-z)^{q-1}\,dz \tag{6}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care este integrala lui Euler de speța întîi. Cum aceasta este egală cu $\frac{\Gamma(p)\,\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)}$, unde Γ reprezintă integrala lui Euler de speța doua, rezultă:

$$\int_0^\infty \frac{dx}{1+x^{\frac{\beta}{\alpha}}} = \frac{\alpha}{\beta}\,\Gamma\left(1-\frac{\alpha}{\beta}\right)\Gamma\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) = \frac{\alpha}{\beta}\,\frac{\pi}{\sin\pi\frac{\alpha}{\beta}} = \frac{\pi\frac{\alpha}{\beta}}{\sin\pi\frac{\alpha}{\beta}} \tag{7}$$

Pentru efectuarea integralei a doua:

$$\frac{1}{1+x^{\frac{\beta}{\alpha}}} = \frac{1}{x^{\frac{\beta}{\alpha}}(1+x^{-\frac{\beta}{\alpha}})} = \frac{1}{x^{\frac{\beta}{\alpha}}}(1 - x^{-\frac{\beta}{\alpha}} + x^{-2\frac{\beta}{\alpha}} - x^{-3\frac{\beta}{\alpha}} + \ldots) =$$

$$= x^{-\frac{\beta}{\alpha}} - x^{-2\frac{\beta}{\alpha}} + x^{-3\frac{\beta}{\alpha}} + \ldots$$

Atunci:

$$\int_{e^\alpha}^\infty \frac{dx}{1+x^{\frac{\beta}{\alpha}}} = \frac{x^{-\frac{\beta}{\alpha}+1}}{-\frac{\beta}{\alpha}+1} - \frac{x^{-2\frac{\beta}{\alpha}+1}}{-2\frac{\beta}{\alpha}+1} + \frac{x^{-3\frac{\beta}{\alpha}+1}}{-3\frac{\beta}{\alpha}+1} - \ldots \Bigg|_{e^\alpha}^\infty =$$

$$= -\left[\frac{\alpha e^{\alpha-\beta}}{\alpha-\beta} - \frac{\alpha e^{\alpha-2\beta}}{\alpha-2\beta} + \frac{\alpha e^{\alpha-3\beta}}{\alpha-3\beta} - \ldots\right] =$$

$$= -\frac{\alpha e^{\alpha-\beta}}{\alpha-\beta}\left[1 - \frac{\alpha-\beta}{\alpha-2\beta}e^{-\beta} + \frac{\alpha-\beta}{\alpha-3\beta}e^{-2\beta} + \ldots\right]. \tag{8}$$

Însumînd expresiile (7) și (8) se obține integrala căutată:

$$\int_{-\infty}^1 \frac{\alpha e^{\alpha y}}{1+e^{\beta y}}\,dy = \frac{\pi\frac{\alpha}{\beta}}{\sin\pi\frac{\alpha}{\beta}} + \frac{\alpha e^{\alpha-\beta}}{\alpha-\beta}\left[1 - \frac{\alpha-\beta}{\alpha-2\beta}e^{-\beta} + \frac{\alpha-\beta}{\alpha-3\beta}e^{-2\beta} - \ldots\right]. \tag{9}$$

Este relația (VIII, 5 — 10).

BCUIAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE VII

Demonstrația relației [1]).

$$E_{LC} = E_T \left(1 - \frac{b^2}{(r_A + r_B)^2}\right)$$

Se consideră o ciocnire liniară între moleculele sferice A, B de razele r_A, r_B, sub parametrul de ciocnire b: fig. 1. Dacă v este viteza relativă inițială, componenta acesteia, v_1, de-a lungul

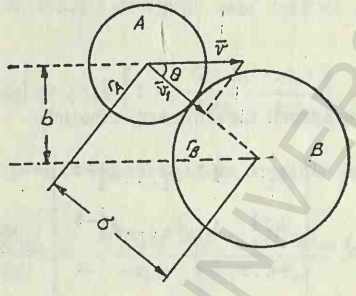


Fig. 1

liniei centrelor este dată de relația:

$$v_1 = v \cos \vartheta, \tag{1}$$

ϑ fiind unghiul dintre v și linia centrelor. Unghiul ϑ rezultă din parametrul și diametrul de ciocnire $r_A + r_B$:

$$b = (r_A + r_B) \sin \vartheta. \tag{2}$$

Pentru ca reacția să aibă loc, trebuie ca v_1 să fie mai mare decît v_0, definit prin relația: $E_{LC} = \frac{1}{2}\mu v_0^2$. Scriind relația (2) sub forma:

$$b^2 = (r_A + r_B)^2 \sin^2 \vartheta = (r_A + r_B)^2 (1 - \cos^2 \vartheta)$$

și ținînd seama de (1) se obține:

$$b^2 = (r_A + r_B)^2 \left(1 - \frac{v_0^2}{v^2}\right)$$

sau:

$$b^2 = (r_A + r_B)^2 \left(1 - \frac{E_{LC}}{E_T}\right). \tag{3}$$

---

[1]) M. A. Eliason, J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 30, 1432 (1959).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezolvînd în raport cu E_{LC} rezultă:

$$E_{LC} = E_T \left(1 - \frac{b^2}{(r_A + r_B)^2}\right). \tag{4}$$

Expresiile (3) și (4) sînt utilizate în § IX.2.

APENDICE VIII

DETERMINANȚII CINETICI

Erofeev [1]) a introdus următorii determinanți cinetici:

$$C(k_1 \ldots k_i) = \begin{vmatrix} k_1^{-1} & 1 & k_1 \ldots k_1^{i-2} \\ k_2^{-1} & 1 & k_2 \ldots k_2^{i-2} \\ - & - & - \quad - \quad - \quad - \\ k_i^{-1} & 1 & k_i \ldots k_i^{i-2} \end{vmatrix} = \frac{D(k_1 \ldots k_i)}{k_1 \ldots k_i}$$

$$D(k_1 \ldots k_i) = \begin{vmatrix} 1 & k_1 & k_1^2 \ldots k_1^{i-1} \\ 1 & k_2 & k_2^2 \ldots k_2^{i-1} \\ - & - & - \quad - \quad - \quad - \\ 1 & k_i & k_i^2 \ldots k_i^{i-1} \end{vmatrix}$$

$$E(t, k_1 \ldots k_i) = \begin{vmatrix} e^{-k_1 t} & 1 & k_1 \ldots k_1^{i-2} \\ e^{-k_2 t} & 1 & k_2 \ldots k_2^{i-2} \\ - & - & - \quad - \quad - \quad - \\ e^{-k_i t} & 1 & k_i \ldots k_i^{i-2} \end{vmatrix}$$

$$F(t, k_1 \ldots k_i) = \begin{vmatrix} k_1 e^{-k_1 t} & 1 & k_1 \ldots k_1^{i-2} \\ k_2 e^{-k_2 t} & 1 & k_2 \ldots k_2^{i-2} \\ - & - & - \quad - \quad - \quad - \\ k_i e^{-k_i t} & 1 & k_i \ldots k_i^{i-2} \end{vmatrix}$$

[1]) B. V. Erofeev, *Zhur. Fiz. Khim.*, **24**, 721 (1950).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$G(t, k_1 \ldots k_n) = \begin{vmatrix} e^{-k_1 t} & k_1 \ldots k_1^{n-1} \\ e^{-k_2 t} & k_2 \ldots k_2^{n-1} \\ - \; - \; - & - \; - \; - \\ e^{-k_n t} & k_n \ldots k_n^{n-1} \end{vmatrix}$$

Pentru $[A_1]_0 \neq 0$ și $[A_2]_0 = [A_3]_0 = \ldots = [A_i]_0 = \ldots = [A_{n+1}]_0 = 0$, se poate forma cu ajutorul acestor determinanți, dependența de timp a concentrației oricărui produs intermediar A_i, sub forma :

$$[A_i] = \frac{[A_1]_0}{k_i} \frac{E(t, k_1 \ldots k_i)}{C(k_1 \ldots k_i)}. \tag{1}$$

Concentrația produsului final, în funcție de timp, este dată de o formă specială a acestei ecuații :

$$[A_{n+1}] = [A_1]_0 \left[1 - \frac{G(t, k_1 \ldots k_n)}{D(k_1 \ldots k_n)}\right]. \tag{2}$$

Diferențiind aceste expresii în raport cu timpul se obțin ecuațiile diferențiale corespunzătoare ale vitezelor de reacție :

$$\frac{d[A_i]}{dt} = - \frac{[A_1]_0}{k_i} \frac{F(t, k_1 \ldots k_i)}{C(k_1 \ldots k_i)}, \tag{3}$$

$$\frac{d[A_{n+1}]}{dt} = [A_1]_0 \frac{E(t, k_1 \ldots k_n)}{C(k_1 \ldots k_n)}. \tag{4}$$

În caz că $[A_2]_0 \neq [A_3]_0 \neq \ldots \neq [A_{n+1}]_0 \neq 0$, expresiile precedente devin :

$$[A_i] = \frac{[A_1]_0}{k_i} \frac{E(t, k_1 \ldots k_i)}{C(k_1 \ldots k_i)} + \frac{[A_2]_0}{k_i} \frac{E(t, k_2 \ldots k_i)}{C(k_2 \ldots k_i)} + \ldots + \frac{[A_1]_0}{k_i} \frac{E(t, k_i)}{C(k_i)}, \tag{5}$$

$$[A_{n+1}] = [A_1]_0 + [A_2]_0 + \ldots + [A_{n+1}]_0 - \left([A_1]_0 \frac{G(t, k_1 \ldots k_n)}{D(k_1 \ldots k_n)} + \right.$$

$$\left. + [A_2]_0 \frac{G(t, k_2 \ldots k_n)}{D(k_2 \ldots k_n)} + \ldots [A_n]_0 \frac{G(t\, k_n)}{D\, k_n}\right), \tag{6}$$

$$\frac{d[A_i]}{dt} = - \left[\frac{[A_1]_0}{k_i} \frac{F(t, k_1 \ldots k_i)}{C(k_1 \ldots k_i)} + \frac{[A_2]_0}{k_i} \frac{F(t, k_2 \ldots k_i)}{C(k_2 \ldots k_i)} + \ldots + \right.$$

$$\left. + \frac{[A_i]_0}{k_i} \frac{F(t, k_i)}{C(k_i)}\right], \tag{7}$$

$$\frac{d[A_{n+1}]}{dt} = [A_1]_0 \frac{E(t, k_1 \ldots k_n)}{C(k_1 \ldots k_n)} + [A_2]_0 \frac{E(t, k_2 \ldots k_n)}{C(k_2 \ldots k_n)} + \ldots +$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$+ [A_n]_0 \frac{E(t, k_n)}{C(k_n)} \cdot \tag{8}$$

Metoda permite de asemenea să se examineze numărul treptelor care preced formarea unui produs anumit.

APENDICE IX[1])

Din cele 3 ecuații diferențiale care descriu procesul :

$$\frac{d[A_1]}{dt} = - k_1[A_1], \tag{1}$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1 [A_1] - k_2 [A_2]^2, \tag{2}$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_2[A_2]^2 , \tag{3}$$

integrarea primei este :

$$[A_1] = [A_1]_0 e^{-k_1 t} . \tag{4}$$

În urma acestui rezultat, ecuația (2) devine :

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [A_2]^2. \tag{5}$$

Este o ecuație de tip Riccati. Prin înlocuirea :

$$[A_2] = \frac{1}{k_2 u(t)} \frac{du(t)}{dt} , \tag{6}$$

ecuația neliniară de ordinul întîi în $[A_2]$, (5), se transformă în ecuația liniară de ordinul al doilea în $u(t)$:

$$\frac{d^2 u}{dt^2} - a_0 k_1 k_2 e^{-k_1 t} u = 0. \tag{7}$$

---

[1]) Jen-Yuan Chien, *J.Am.Chem.Soc.*, **70**, 2256 (1948).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Schimbarea variabilei t în $\tau = e^{-kt}$ duce la ecuația de tip Bessel [1]:

$$\frac{d}{d\tau}\left(\tau \frac{du}{d\tau}\right) - \chi u = 0,$$

în care $\chi = [A_1]_0 \frac{k_2}{k_1}$. Soluția acestei ecuații este:

$$u = \alpha J_0(2i\sqrt{\chi\tau}) + \beta H_0^{(1)}(2i\sqrt{\chi\tau}), \tag{9}$$

unde α și β sînt constante iar J_0, $H_0^{(1)}$ sînt funcțiile lui Bessel de prima și a treia speță (Hankel) și ordinul zero: $i = \sqrt{-1}$. Cu ajutorul relațiilor de recurență dintre funcțiile Bessel:

$$\frac{d\, J_0(2i\sqrt{\chi\tau})}{d\tau} = -\sqrt{\frac{\chi}{\tau}}\; i J_1(2i\sqrt{\chi\tau}),$$

$$i\, \frac{d\, H_0^{(1)}(2i\sqrt{\chi\tau})}{d\tau} = \sqrt{\frac{\chi}{\tau}}\, H_1^{(1)}(2i\sqrt{\chi\tau}),$$

soluția pentru $[A_2]$ devine:

$$[A_2] = [A_1]_0 \sqrt{\frac{\tau}{\chi}}\, \frac{i J_1(2i\sqrt{\chi\tau}) - \beta H_1^{(1)}(2i\sqrt{\chi\tau})}{J_0(2i\sqrt{\chi\tau}) + \beta H_0^{(1)}(2i\sqrt{\chi\tau})}. \tag{10}$$

Constanta β se determină din condiția inițială $[A_2]_0 = 0$; rezultă:

$$\beta = \frac{i J_1(2i\sqrt{\chi\tau})}{H_1^{(1)}(2i\sqrt{\chi\tau})}.$$

Ecuația (10) este identică cu (XI, 3 — 34).

APENDICE X [2]

Unele dificultăți ridică numai integrarea ecuației (XI, 3 — 46):

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x - y).$$

---

[1] Vol. I, 2, Apendice VIII, p. 581.

[2] Jen-Yuan Chien, op. cit., p. 2258.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din integrarea ecuației (XI, 3 — 45) rezultă :

$$a - 2x = \frac{a}{1 + a k_1 t}. \tag{1}$$

Introducînd acest rezultat în (XI, 3 — 46), aceasta devine :

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = \frac{a^2}{2} \frac{k_1 k_2 t}{1 + a k_1 t}. \tag{2}$$

Această ecuație liniară admite soluția :

$$y = e^{-k_2 t} \frac{a^2}{2} k_1 k_2 \int \frac{t e^{k_2 t}}{1 + a k_1 t} dt + \gamma. \tag{3}$$

Integrala nedefinită poate fi evaluată printr-o schimbare de variabilă :

$$\tau = 1 - a k_1 t, \qquad \chi = a \frac{k_2}{k_1}.$$

Atunci :

$$\frac{a^2}{2} k_1 k_2 \int \frac{t e^{k_2 t}}{1 + a k_1 t} dt = \frac{a}{2} \chi e^{-\chi} \left[\int e^{\chi \tau} d\tau - \int \frac{e^{\chi \tau}}{\tau} d\tau \right] =$$

$$= \frac{a}{2} [e^{\chi(\tau - 1)} - \chi E i (\chi \tau) + \text{const.}], \tag{4}$$

unde :

$$E i (\chi) = \int_{-\infty}^{\chi} \frac{e^{\xi}}{\xi} d\xi.$$

Deci :

$$y = \frac{a}{2} [1 - e^{-\chi(\tau - 1)} E i (\chi \tau) + \gamma e^{\chi(1 - \tau)}]. \tag{5}$$

Evaluarea constantei γ se obține din condiția inițială : $y = 0$ cînd $t = 0$;
Rezultatul final devine :

$$y = \frac{a}{2} \{1 - e^{-\chi(\tau - 1)} - \chi e^{\chi \tau} [E i (\chi \tau) - E i (\chi)]\}. \tag{6}$$

Pentru $[A_2]$ se obține :

$$[A_2] = x - y = \frac{a}{\tau} - y = \frac{a}{2} \left[e^{-\chi(\tau - 1)} + \chi e^{\chi \tau} (E i (\chi \tau) - E i (\chi)) - \frac{1}{\tau} \right], \tag{7}$$

rezultat identic cu (XI, 3 — 48).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE XI[1])

Pentru simplificarea notației să scriem ecuațiile (XI, 3 — 52) — (XI,3 —54) sub forma :

$$\frac{dx_1}{dt} = -k x_1^2,$$

$$\frac{d x_2}{dt} = \frac{k_1}{2} x_1^2 - k_2 x_2^2,$$

$$\frac{d x_3}{dt} = \frac{k_2}{2} x_2^2.$$

Prin integrarea primei ecuații se obține :

$$x_1 = \frac{a}{1 + a k_1 t} = \frac{a}{\tau}. \tag{1}$$

Introducînd rezultatul în a doua ecuație, se obține :

$$\frac{d x_2}{dt} = \frac{k_1}{2} \frac{a^2}{(1 + a k_1 t)^2} - k_2 x_2^2. \tag{2}$$

Este de asemenea o ecuație Riccati, pentru care :

$$X_2 = \alpha \frac{a}{1 + a k_1 t}, \tag{3}$$

α fiind o constantă, este o soluție particulară. Pentru a verifica ecuația diferențială precedentă, α are valoarea :

$$\alpha = \frac{1}{2\chi}(1 + \sqrt{1 + 2\chi}), \qquad \chi = \frac{k_2}{k_1}. \tag{4}$$

Punînd soluția generală sub forma :

$$x_2 = X_2 + \frac{1}{v(t)}, \tag{5}$$

se obține ecuația în v :

$$\frac{dv}{dt} - 2 k_2 X_2 v = k_2, \tag{6}$$

---

[1]) JEN-YUAN CHIEN, op.cit., p. 2258—2259.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a cărei soluție este :

$$v = \tau^{\mu+1}\left[-\frac{\chi}{a^{\mu}}\tau^{-\mu} + \gamma\right], \tag{7}$$

în care $\tau = 1 + a\,k_1 t$, $\mu = 2\alpha\chi - 1 = \sqrt{1 + 2\chi}$. Determinarea constantei γ din condiția $x_2(0) = 0$, conduce la rezultatul :

$$v = -\frac{\chi\tau}{\alpha\mu}\left[1 + \frac{\mu - 1}{\mu + 1}\tau^{\mu}\right]. \tag{8}$$

În consecință :

$$x_2 = \frac{a}{2\chi\tau}\left[\mu + 1 - \frac{2\mu}{1 + \frac{\mu - 1}{\mu + 1}\tau^{\mu}}\right].$$

Rezultatul este identic cu (XI, 3 — 60) în care $[A_2] = x_2$, $[A_1]_0 = a$.

APENDICE XII

PRINCIPIUL REVERSIBILITĂȚII MICROSCOPICE [1])

Principiul reversibilității microscopice este numit adesea principiul balansării detaliate (detailed balancing). Conform acestui principiu, un proces molecular cît și inversul său au loc cu viteze egale la echilibru. Cu alte cuvinte, dacă o serie oarecare de trepte constituie mecanismul unei reacții directe, mecanismul reacției inverse (în aceleași condiții) este dat de aceleași trepte dar traversate în sens invers. Grație acestui principiu, în cazul în care mecanismul invers este cunoscut, oricare alt mecanism pentru procesul direct este exclus. Principiul este ușor aplicabil reacțiilor de schimb izotopic în care, neglijînd efectele izotopice cinetice, mecanismul reacțiilor trebuie să fie același în ambele direcții.

Dacă reacția de schimb are loc pe un singur drum, principiul reversibilității microscopice are un profil simetric de energie în raport cu drumul de reacție. Cînd numărul de intermediari formați este par, inclusiv zero, cei doi izotopi care intră și ies din moleculă devin echivalenți în starea centrală de tranziție ; dacă acest număr este impar, devin echivalenți în intermediarul central. Aceste situații sînt ilustrate în figurile 1*a*, pentru reacția $CH_3Br + Br^-$, cu un număr nul de intermediari și 1*b* pentru reacția dintre bromura de *t*-butil și $\overset{*}{Br}^-$ în care se formează intermediarul $(CH_3)_3C^+$. Doi sau mai mulți atomi sînt echivalenți dacă împrejurimile privite din nucleele celor doi sau mai mulți atomi sînt identice sau sînt imaginile una alteia în oglindă.

---

[1]) R. G. Pearson, „Symetry Rules for Chemical Reactions," New York, London, Sydney, Toronto, 1976, p. 150.

Principiul reversibilității microscopice nu permite mecanism cu un singur drum care să nu fie simetric în raport cu mijlocul profilului energiei. Permite însă un asemenea mecanism pentru un proces care se desfășoară pe două drumuri, în care al doilea drum se obține reflectînd primul dintr-un plan din punctul de mijloc (fig. 1*c* și 1*d*). Așa cum reiese din cele două figuri,

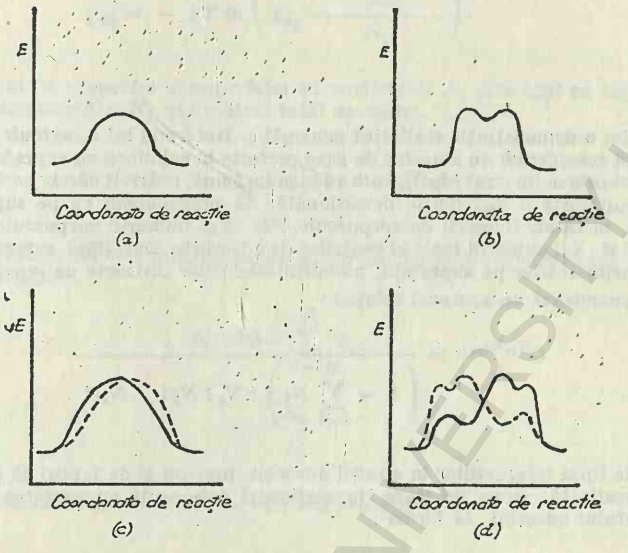


Fig. 1

suma celor două drumuri este simetrică dar izotopii nu sînt în nici un caz echivalenți. Deoarece reacția de schimb izotopic are loc în condiții de echilibru, principiul reversibilității microscopice cere ca exact 50% din schimb să aibă loc pe drumul reprezentat prin linia plină și 50%, pe drumul indicat de linia punctată din fig. 1 *c* și *d*.

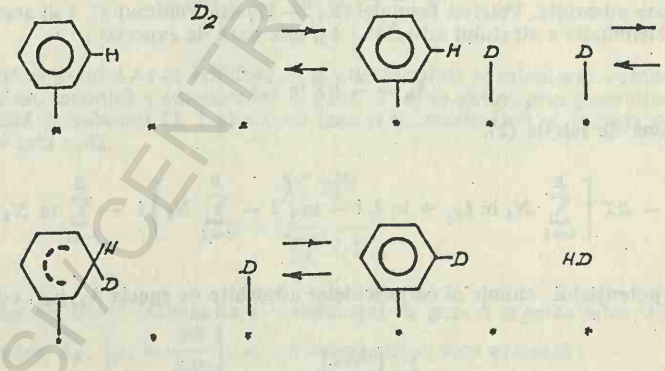


Fig. 2

Se pare că postularea unor asemenea reacții cu multe drumuri nu este necesară pentru reacțiile omogene de schimb izotopic. Procese cu multe drumuri au fost însă propuse în schimburi eterogene și în reacții de racemizare. Figura 2 arată detaliile unui mecanism pe două drumuri pentru schimbul de deuteriu în benzen, pe o suprafață metalică în care hidrogenul este adăugat dintr-o parte a nucleului și îndepărtat din cealaltă parte. Atomii metalici (centrii de adsorbție) sînt reprezentați prin asteriscuri.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE XIII

DEDUCEREA STATISTICĂ A IZOTERMEI LUI LANGMUIR

Prezentăm o demonstrație statistică generală a izotermei lui Langmuir după Temkin [1]). În acest scop, să considerăm un amestec de gaze perfecte în echilibru cu suprafața. La condițiile adsorbției langmuiriene (în strat ideal), vom adăuga încă una, potrivit căreia particulele adsorbite realizează pe suprafață o distribuție dezordonată. Să presupunem că pe suprafață există în stare adsorbită, în total, R specii de corpuscule. Fie N_i, numărul corpusculelor de specia A_i de pe suprafață și L, numărul total al centrilor de adsorbție. Dat fiind caracterul dezordonat al repartiției corpusculelor pe suprafață, numărul modurilor distincte de repartiție al acestora $C^{N_1,N_2,\dots}$, se calculează cu ajutorul relației :

$$C^{N_1,N_2,\dots} = \frac{L!}{\left(L - \sum_{i=1}^{R} N_i\right)! N_1! N_2! \dots N_R!}. \tag{1}$$

Ținînd seama de lipsa interacțiilor în stratul adsorbit, precum și de faptul că pentru straturile de adsorbție localizată, suma de stare translațională este egală cu unitatea, suma de stare canonică a stratului adsorbit ia forma :

$$Z_a = b_{a_1}^{N_1} b_{a_2}^{N_2} \dots b_{a_R}^{N_R} \frac{L!}{\left(1 - \sum_{i=1}^{R} N_i\right)! N_1! N_2! \dots N_R!} \tag{2}$$

în care b_{a_i} reprezintă suma de stare internă (fără contribuția translațională) a moleculelor de specia A_i în stare adsorbită. Potrivit formulei (X, 3—17) din Volumul II, 1 al acestei lucrări [2]), energia liberă Helmholtz a stratului adsorbit, A_a, este dată de expresia :

$$A_a = - kT \ln Z_a, \tag{3}$$

sau, ținînd seama de relația (2),

$$A_a = - kT \left[\sum_{i=1}^{R} N_i \ln b_{a_i} + \ln L! - \ln\left(1 - \sum_{i=1}^{R} N_i\right)! - \sum_{i=1}^{R} \ln N_i!\right]. \tag{4}$$

Prin definiție, potențialul chimic al corpusculelor adsorbite de specia A_i, μ_{a_i}, este dat de formula :

$$\mu_{a_i} = \left(\frac{\partial A_a}{\partial N_i}\right)_{L,T,N_{j\neq i}}. \tag{5}$$

---

[1]) M. Temkin, *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 8, 141 (1938).

I. S. Snagovskii, G. M. Ostrovskii, „Modelirovanie kinetiki gheteroghennih kataliticeskih protessov", Moskva, 1976, p. 58.

[2]) Vol. II, 1, p. 289.

Înlocuind în (5) energia liberă dată de expresia (4) și operînd derivarea, se obține :

$$\mu_{a_i} = -kT \ln \left(b_{a_i} \frac{L - \sum_{i=1}^{R} N_i}{N_i} \right). \tag{6}$$

Prin definiție, gradul de acoperire al suprafeței cu particulele A_i este egal cu raportul dintre numărul de molecule adsorbite, N_i, și numărul total de centri, L.

$$\theta_{a_i} = \frac{N_i}{L}. \tag{7}$$

Presupunînd că suprafața nu este integral ocupată, fracțiunea liberă a suprafeței θ_0 se calculează cu ajutorul relației :

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{R} \theta_{A_i} \tag{8}$$

sau

$$\theta_0 = \frac{N_0}{L}, \tag{9}$$

în care N_0 reprezintă numărul centrilor superficiali neacoperiți :

$$N_0 = L - \sum_{i=1}^{R} N_i. \tag{10}$$

Ținînd seama de (7), (9) și (10), expresia (6) ia forma :

$$\mu_{a_i} = -kT \ln \left(b_{a_i} \frac{\theta_0}{\theta_{A_i}} \right). \tag{11}$$

Potențialul chimic al gazului A_i în echilibru cu stratul adsorbit se calculează pornind de la expresia sumei de stare canonică a amestecului de gaze, Z, ce se obține prin generalizarea relației (X, 3 — 9) stabilită în volumul II, 1 al acestei lucrări [1]), considerînd că energia de interacție dintre corpuscule este nulă.

$$Z = \frac{\prod_j Z_j^{N_j}}{\prod_j N_j!}. \tag{12}$$

Corespunzător, energia liberă Helmholtz a amestecului de gaze A și potențialul chimic, μ_j, al unui gaz din amestec, A_i, $\left(\mu_j = \frac{\partial A}{\partial N_j}\right)$, se vor calcula după cum urmează :

$$A = -kT \ln \frac{\prod_j Z_j^{N_j}}{\prod_j N_j!}, \tag{13}$$

[1]) Vol. II, 1, p. 288.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Z_j fiind suma de stare moleculară a gazului A_j, iar N_j numărul moleculelor din acest gaz în amestec.

$$\mu_j = - kT \ln \frac{Z_j}{N_j} \cdot \tag{14}$$

Introducînd acum concentrația n_j a gazului A_j exprimată în molecule/cm³, relația (14) ia forma :

$$\mu_j = - kT \ln \frac{F_j}{n_j} , \tag{15}$$

în care F_j este suma statistică moleculară a gazului A_j corespunzătoare unui volum egal cu unitatea. Introducînd în locul concentrației A_j presiunea sa parțială p_A, prin intermediul transformării :

$$C_j = \beta \frac{p_{Aj}}{T} , \tag{16}$$

relația (15) devine :

$$\mu_j = - kT \ln \frac{F_j T}{p_{Aj} \beta} \cdot \tag{17}$$

Să considerăm cazul general al adsorbției langmuiriene disociative. Fie r_j numărul centrilor superficiali necesar adsorbției unei molecule din gazul A_j. În această situație, condiția echilibrului de adsorbție pentru gazul A_j ia forma :

$$\mu_{Aj} = r_j \mu_{a_j} \cdot \tag{18}$$

Ținînd seama de relațiile (11) și (17), expresia (18) se retranscrie după cum urmează :

$$\frac{\theta_{Aj}}{\theta_0} = \left(p_{Aj} \frac{b_{a_j} \beta}{F_j T} \right)^{1/r_j}$$

sau, introducînd notația :

$$b_{Aj} = \frac{b_{a_j} \beta}{F_j T} \tag{19}$$

și ținînd seama de relația (8), rezultă în final :

$$\theta_{Aj} = \frac{(b_{Aj} p_{Aj})^{1/r_j}}{1 + \sum_{j=1}^{R} (b_{Aj} p_{Aj})^{1/r_j}} \cdot \tag{20}$$

S-a obținut astfel izoterma de adsorbție a lui Langmuir pentru adsorbția disociativă a unui gaz dintr-un amestec. Particularizarea formulei (20) pentru adsorbția disociativă a unui gaz singular conduce la expresia (XXXV, 1 — 14).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE XIV

RELAȚIA DINTRE MOMENTUL DE DIPOL AL CORPUSCULELOR ADSORBITE ȘI VARIAȚIA LUCRULUI DE EXTRACȚIE LA ADSORBȚIE

În urma adsorbției, se realizează pe suprafața metalelor un strat de dipoli care modifică lucrul de extracție φ și potențialul χ $\left(\chi = \frac{\varphi}{e}\right)$ al acesteia. Într-adevăr, dacă în contact nemijlocit cu suprafața, se găsește capătul negativ al dipolilor, lucrul de extracție φ și potențialul suprafeței cresc. Dacă, dimpotrivă, suprafața este în contact cu capătul pozitiv al dipolilor, se înregistrează o scădere a lucrului de extracție. Asimilînd stratul de dipoli cu un condensator plan, potrivit cunoscutei formule a lui Helmholtz, diferența de potențial dintre stratul adsorbit și suprafața metalică, ΔV, este dată de relația :

$$\Delta V = 4\pi n_s \theta \mu, \tag{1}$$

în care n_s reprezintă numărul centrilor de adsorbție pe unitatea de suprafață, θ gradul de acoperire al suprafeței și μ momentul de dipol al corpusculei adsorbite. Diferența de potențial ΔV este chiar variația potențialului suprafeței, $\Delta\chi$, datorită adsorbției, așa încît relația (1) mai poate fi pusă și sub forma :

$$\Delta\chi = 4\pi n_s \theta \mu. \tag{2}$$

Aceasta este formula ce permite evaluarea momentului de dipol din măsurători ale modificării potențialului de suprafață datorită adsorbției. Pentru o prezentare detaliată a metodelor experimentale de măsurare a variației lucrului de extracție și a potențialului de suprafață în urma adsorbției, trimitem pe cei interesați la monografiile de specialitate. [1,2]).

APENDICE XV

IZOTERME ȘI CĂLDURI DE ADSORBȚIE PE SUPRAFEȚE NEOMOGENE

1. Izoterme de adsorbție pe suprafețe neomogene pentru acoperiri mici și mari [3]). În cazul valorilor mici ale gradului de acoperire în relația (XXXVII, 3 — 15), $b(Q)p < 1$, astfel încît :

$$\theta = p \int_{Q_1}^{Q_0} b(Q)\, \psi(Q)\, dQ \tag{1}$$

---

[1]) R. V. Culver, F. C. Tompkins, *Adv.Catalysis*, **11**, 67 (1959).
[2]) R. B. Anderson. „Experimental Methods in Catalytic Research", New York, London, 1968, p. 100.
[3]) S. L. Kiperman, op.cit., p. 92.

sau, introducînd notaţia :

$$\bar{b} = \int_{Q_1}^{Q_0} b(Q)\,\psi(Q)\,dQ, \tag{2}$$

rezultă :

$$\theta = \bar{b}\,p. \tag{3}$$

Relaţia (3) comparabilă cu relaţia (XXXV, 1 — 3) exprimă valabilitatea legii lui Henri şi pentru adsorbţia pe suprafeţe eterogene în cazul valorilor mici ale gradului de acoperire. Deosebirea faţă de adsorbţia pe suprafeţele omogene constă doar în semnificaţia factorului de proporţionalitate al dependenţei liniare $\theta = \theta(p)$.

Pentru valori mari ale gradului de acoperire, ţinînd seama că $b(Q)p > 1$, introducînd notaţia :

$$\frac{1}{b(Q)} = a(Q)$$

şi observînd că :

$$\frac{p}{p + a(Q)} \simeq 1 - \frac{a(Q)}{p}, \tag{4}$$

relaţia (XXXVII, 3 — 15) ia forma particulară :

$$\theta = 1 - \frac{1}{p}\int_{Q_1}^{Q_0} \frac{\psi(Q)\,dQ}{b(Q)} \tag{5}$$

sau

$$\theta = 1 - \frac{\bar{a}}{p}, \tag{6}$$

în care :

$$\bar{a} = \int_{Q_1}^{Q_0} \frac{\psi(Q)}{bQ}\,dQ. \tag{7}$$

În mod analog, ecuaţia izotermei lui Langmuir (XXXV, 1 — 1) pentru $bp > 1$, conduce la :

$$\theta = 1 - \frac{a}{p}, \tag{8}$$

în care

$$a = \frac{1}{b}.$$

Analiza rezultatelor obţinute conduce la concluzia că şi în cazul valorilor mari ale gradului de acoperire, atît izotermele de adsorbţie pe suprafeţe eterogene, cît şi cele corespunzătoare suprafeţelor omogene, sînt descrise de legi similare, deosebirea constînd în semnificaţiile diferite ale constantelor $\bar{a}$ şi a.

2. Izoterme de adsorbţie pe suprafeţe neomogene, pentru acoperiri mijlocii. Vom caracteriza acoperirea mijlocie prin inegalităţile :

$$\left.\begin{aligned} b_0 p &\gg 1 \\ b_1 p &\ll 1 \end{aligned}\right\}, \tag{9}$$

care exprimă faptul că centrii superficiali cu capacitate mare de adsorbție sînt acoperiți integral, iar centrii superficiali cu capacitate mică de adsorbție sînt vacanți.

Să stabilim acum forma izotermei de adsorbție pentru o suprafață neomogenă caracterizată de următoarea formă simplă a funcției de distribuție $\psi(Q)$:

$$\psi(Q) = \text{const.} \tag{10}$$

În asemenea condiții, din (XXXVII, 3 — 12), prin integrare între Q_s și Q_0, rezultă:

$$Q_s = Q_0 - Cs, \tag{11}$$

în care $C = \frac{1}{\text{const.}}$. Întrucît

$$b_s = \mathcal{C}_0 \, e^{\frac{Q_s}{RT}}, \tag{12}$$

ținînd seama de relația (11), obținem:

$$b_s = \mathcal{C}_0 \, e^{\frac{Q_0}{RT}} e^{-\frac{Cs}{RT}}. \tag{13}$$

Observînd că relația (11), pentru $s = 1$, conduce la:

$$C = Q_0 - Q_1 \tag{14}$$

și introducînd notațiile:

$$b_0 = \mathcal{C}_0 \, e^{\frac{Q_0}{RT}}, \tag{15}$$

$$\chi = \frac{Q_0 - Q_1}{RT}, \tag{16}$$

relația (13) ia forma:

$$b_s = b_0 \, e^{-\chi s}. \tag{17}$$

Introducînd acest rezultat în expresia (XXXVII, 3 — 10), și ținînd seama că, prin ipotezele puse la baza calculului, entropia de adsorbție este constantă, $\left(b_0 = e^{\frac{\Delta S_{ads}}{RT}} \right)$, se obține izoterma:

$$\theta = \frac{1}{\chi} \ln \frac{1 + b_0 p}{1 + b_1 p}, \tag{18}$$

cunoscută în literatură ca izoterma cuasilogaritmică. Această izotermă redă echilibrul de adsorbție în cazul sistemului $N_2(g)$ — Fe [1].

Distribuțiile căldurilor de adsorbție de forma (10) poartă numele de *distribuții uniforme*, iar suprafețele caracterizate de asemenea distribuții se numesc *uniform neomogene*.

Avînd în vedere inegalitățile (9), izoterma cuasilogaritmică ia forma izotermei logaritmice:

$$\theta = \frac{1}{\chi} \ln b_0 p, \tag{19}$$

care descrie adsorbția hidrogenului gazos pe platină [2].

În cazul unei funcții de distribuție exponențiale a căldurilor de adsorbție avînd forma:

$$\psi(Q) = A \, e^{-\gamma Q}, \tag{20}$$

A și γ fiind constante, ecuația izotermei de adsorbție poate fi stabilită pornind de la ecuația (XXXVII, 3 — 21'). Se obține astfel:

$$\theta = A \int_{-RT \ln \mathcal{C}_0 p}^{Q_0} e^{-\gamma Q} \, dQ = \frac{A}{\gamma} \left(e^{\gamma RT \ln \mathcal{C}_0 p} - e^{-\gamma Q_0} \right). \tag{21}$$

---

[1] A. E. Romanușkina, S. L. Kiperman, M. I. Temkin, *Zhur.fiz.Khim.*, **28**, 1181 (1953).
[2] A. N. Frumkin, A. I. Slîghin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **2**, 176 (1934).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Avînd în vedere semnificaţia căldurii Q_0, $e^{-\gamma Q_0} \to 0$, aşa încît din (21) rezultă :

$$\theta = \frac{A}{\gamma} e^{\gamma RT \ln \ell_0 p} \tag{22}$$

sau

$$\theta = \frac{A}{\gamma} (\ell_0 p)^{\gamma RT}. \tag{22}$$

Introducînd notaţiile :

$$k = \frac{A}{\gamma} \ell_0 e^{\gamma RT},$$

$$\frac{1}{n} = \gamma RT,$$

relaţia (22) ia forma :

$$\theta = k p^{1/n}. \tag{23}$$

S-a obţinut în acest fel ecuaţia izotermei lui Freundlich. Aceasta redă echilibrul de adsorbţie pe suprafeţe eterogene cu distribuţie exponenţială a căldurilor de adsorbţie şi nu trebuie tratată ca un caz particular al izotermei lui Langmuir ce descrie adsorbţia pe suprafeţe omogene [1,2]).

Procedînd în mod analog, se poate arăta că izoterma de adsorbţie pe suprafeţe neomogene corespunzătoare funcţiei de distribuţie a căldurilor de adsorbţie [2]) :

$$\psi(Q) = C(Q_0 - Q)^n \tag{24}$$

are forma :

$$\theta = C_1 (\ln p)^{n+1} + C_2. \tag{25}$$

3. Stabilirea dependenţei căldurii de chemosorbţie de gradul de acoperire pentru suprafeţe neomogene. Pornind de la izoterma cuasilogaritmică (18) şi înlocuind coeficienţii b_0 şi b_1 cu ajutorul relaţiilor (15) şi (17), se obţine :

$$\frac{1}{\chi}\left[\ln (1 + \ell_0 e^{\frac{Q_0}{RT}} p) - \ln (1 + \ell_0 e^{-\chi} p)\right] = \theta. \tag{26}$$

Ţinînd seama de relaţiile (15) şi (16), relaţia (26) se transcrie în forma :

$$\frac{1}{\chi}\left[\ln (1 + \ell_0 e^{\frac{Q_0}{RT}} p) - \ln (1 + \ell_0 e^{\frac{Q_0}{RT}} e^{-\frac{Q_0 - Q_1}{RT}} p)\right] = \theta \tag{27}$$

sau

$$\frac{1}{\chi}\left[\ln (1 + \ell_0 e^{\frac{Q_0}{RT}} p) - \ln (1 + \ell_0 e^{\frac{Q_1}{RT}} p)\right] = \theta. \tag{28}$$

Avînd în vedere semnificaţiile căldurilor Q_1 şi Q_0, $\ell_0 e^{\frac{Q_0}{RT}} p > 1$, $\ell_0 e^{\frac{Q_1}{RT}} p < 1$, şi relaţia (28) ia forma simplă :

$$\theta = \frac{1}{\chi} \ln \ell_0 e^{\frac{Q_0}{RT}} p, \tag{29}$$

sau, ţinînd seama de relaţiile (14) şi (15),

$$\theta = \frac{RT}{C} \ln \ell_0 e^{\frac{Q_0}{RT}} p. \tag{30}$$

Din relaţia (30) se obţine cu uşurinţă :

$$\ln p = \frac{C\theta}{RT} - \frac{Q_0}{RT} - \ln \ell_0. \tag{31}$$

---

[1]) B. M. W. Trapnell, op.cit., p. 154.
[2]) S. L. Kiperman, op. cit., p. 101.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde, prin derivare în raport cu temperatura, rezultă :

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{Q_0}{RT^2} - \frac{C\theta}{RT^2}. \tag{32}$$

Avînd în vedere formulele (XXXVII, 1 — 11) și (XXXVII, 1 — 12), în final se obține :

$$Q_a = Q_0 - C\,\theta. \tag{33}$$

S-a regăsit în acest fel relația (XXXVII, 3 — 2) în care $Q_a^0 = Q_0$. Scăderea liniară a căldurii diferențiale de chemosorbție cu acoperirea este deci caracteristică suprafețelor uniform neomogene.

Procedînd în mod analog, se găsește că pe suprafețele neomogene cu echilibrul de adsorbție descris de izoterma lui Freundlich, căldura de chemosorbție variază cu gradul de acoperire după relația (XXXVII, 3 — 8).

APENDICE XVI

DEDUCEREA FORMULEI (XXXVII, 3—38)

Potrivit mecanicii statistice Fermi-Dirac, probabilitatea de ocupare a unui nivel cu energia ε_k, $f(\varepsilon_k)$, are cunoscuta formă [1] :

$$f(\varepsilon_k) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_F}{k_0 T}} + 1} \tag{1}$$

în care k_0 reprezintă constanta lui Boltzmann.

Pentru desfășurarea calculelor, vom presupune că gazul electronic superficial este degenerat, condiția de degenerare fiind :

$$\varepsilon_F \gg k_0 T. \tag{2}$$

Numărul de electroni pe unitatea de suprafață cu valori ale energiei cuprinse între ε_k și $\varepsilon_k + d\varepsilon_k$, $dn_s(\varepsilon_k)$, ținînd seama de degenerarea orbitală și de spin, este dat de relația [2] :

$$dn_s(\varepsilon_k) = 2\, g\, f(\varepsilon_k)\; g(\varepsilon_k)\; d\varepsilon_k, \tag{3}$$

în care g reprezintă gradul de degenerare orbitală a nivelului atomic din care provine zona de energie a metalului, iar $g(\varepsilon_k)\, d\varepsilon_k$, numărul de stări ale electronului ce revine unui interval de energie cuprins între ε_k și $\varepsilon_k + d\varepsilon_k$. Cît privește energia electronului considerat liber, aceasta se reduce la forma sa cinetică și este dată de cunoscuta formulă [3] :

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{4}$$

în care k este numărul de undă și reprezintă modulul vectorului de undă $\boldsymbol{k}$. Ținînd seama de caracterul bidimensional al problemei,

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2, \tag{5}$$

---

[1] Vol. II, 1, p, 518.
[2] Vol. II, 1, p. 645.
[3] Vol. II, 1, p.504.

BCU IAȘI / FONDUL CENTRAL UNIVERSITAR LIBRARY

și de condiția ciclică cu $G \simeq N$ [1]),

$$\left.\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{Na}\, g_1 \\ k_y &= \frac{2\pi}{Na}\, g_2 \end{aligned}\right\} \quad g_1, g_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{6}$$

în care N poate fi aproximat cu numărul atomilor din cristal iar a este perioada rețelei directe, rezultă :

$$k^2 = \left(\frac{2\pi}{Na}\right)^2 (g_1^2 \pm g_2^2). \tag{7}$$

Stările staționare ale electronilor în spațiul rețelei inverse (spațiul k) sînt reprezentate de diferitele noduri ale unei rețele pătratice simple, avînd perioada egală cu $\frac{2\pi}{Na}$. Numărul de stări, egal cu numărul nodurilor din această rețea, este egal și cu numărul de celule elementare. În asemenea condiții, o anumită suprafață σ din spațiul rețelei inverse conține un număr de stări egal cu numărul de celule elementare din domeniul pe care-l limitează, egal cu $\sigma \Big/ \left(\frac{2\pi}{Na}\right)^2$. Densitatea stărilor în spațiul bidimensional al rețelei inverse este deci egală cu $\left(\frac{Na}{2\pi}\right)^2$ sau $\frac{S}{(2\pi)^2}$, S fiind suprafața geometrică a rețelei bidimensionale. Punctele figurative ale stărilor corespunzătoare valorilor de energie cuprinse între ε_k și $\varepsilon_k \pm d\varepsilon_k$ se găsesc în domeniul din spațiul bidimensional al rețelei inverse, cuprins între două cercuri concentrice avînd centrul în origine și razele k și, respectiv, dk. Suprafața corespunzătoare acestui domeniu este egală cu $2\pi k\, dk$. Numărul stărilor staționare corespunzător valorilor energiei cuprinse între ε_k și $\varepsilon_k + d\varepsilon_k$, $g(\varepsilon_k)\, d\varepsilon_k$, se obține ca produsul dintre densitatea stărilor și această suprafață. Operînd calculul pe unitatea de suprafață geometrică ($S = 1$) și ținînd seama de (4), se obține :

$$g(\varepsilon_k)\, d\varepsilon_k = \frac{m}{2\pi\hbar^2}\, d\varepsilon_k \tag{8}$$

sau

$$g(\varepsilon_k) = \frac{m}{2\pi\hbar^2}. \tag{9}$$

În cazul particular al mișcării bidimensionale, numărul stărilor ce revin unui interval de energie egal cu unitatea nu depind de valoarea energiei. Vom menține totuși notația $g(\varepsilon_k)$ pentru a-l distinge de gradul de degenerare orbitală g.

Concentrația superficială a electronilor, n_s, se obține prin integrarea ecuației (3) :

$$n_s = 2g \int_0^\infty f(\varepsilon_k)\, g(\varepsilon_k)\, d\varepsilon_k. \tag{10}$$

Ținînd seama de (9), relația (10) ia forma :

$$n_s = \frac{g\, m}{\pi\hbar^2} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_F}{k_0 T}} + 1}\, d\varepsilon_k. \tag{11}$$

Pentru continuarea calculelor, să observăm că, ținînd seama de inegalitatea (2), funcția $f(\varepsilon_k)$ ia valorile $f(0) = 1$ și $f(\infty) = 0$ pentru energii foarte mici și foarte mari, respectiv. Să mai observăm că, în asemenea condiții, citul diferențial $-\frac{\partial f(\varepsilon_k)}{\partial \varepsilon_k}$ este diferit de zero numai pentru

[1]) Vol. II, 1, p. 501.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

valori ale energiei situate în jurul lui $\varepsilon_k = \varepsilon_F$, adică :

$$-\frac{\partial f(\varepsilon_k)}{\partial \varepsilon_k} = \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F) \tag{12}$$

şi

$$\int_0^\infty -\frac{\partial f(\varepsilon_k)}{\partial \varepsilon_k} d\varepsilon_k = -\int_0^\infty df(\varepsilon_k) = f(0) - f(\infty) = 1. \tag{13}$$

Pentru evaluarea integralei :

$$I = \int_0^\infty \frac{d\varepsilon_k}{e^{\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_F}{k_0 T}} + 1} \tag{14}$$

care figurează în (11), se operează o integrare prin părţi. Rezultă astfel :

$$I = \int_0^\infty \varepsilon_k \, \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F) \, d\varepsilon_k = \varepsilon_F. \tag{15}$$

Introducînd acest rezultat în (11), se ajunge la :

$$n_s = \frac{g\,m}{\pi\hbar^2}\varepsilon_F, \tag{16}$$

de unde

$$\varepsilon_F = \frac{\pi\hbar^2}{g\,m} n_s. \tag{17}$$

În cazul sistemelor degenerate, relaţia (3) se simplifică, trecînd în :

$$dn_s(\varepsilon_k) = 2\,g\,g(\varepsilon_k)\,d\varepsilon_k \tag{18}$$

sau, ţinînd seama de relaţia (8),

$$dn_s(\varepsilon_k) = \frac{g\,m}{\pi\hbar^2}\,d\varepsilon_k. \tag{19}$$

Energia cinetică totală a electronilor din unitatea de suprafaţă, E, va fi dată de expresiile evidente :

$$E = \int_0^{\varepsilon_F} \frac{g\,m}{\pi\hbar^2}\,\varepsilon_k\,d\varepsilon_k = \frac{g\,m}{\pi\hbar^2}\,\frac{\varepsilon_F^2}{2} \tag{20}$$

sau, ţinînd seama de (17),

$$E = \frac{1}{2}\,\frac{\pi\hbar^2}{g\,m}\,n_s^2\,. \tag{21}$$

Energia u ce însoţeşte chemosorbţia unui atom nu se eliberează integral sub formă de căldură, întrucît o parte se consumă pentru modificarea energiei cinetice a gazului. Variaţia energiei cinetice pe electron superficial va fi dată de expresia :

$$\frac{dE}{dn_s} = \frac{h^2}{4\,\pi\,g\,m}\,n_s. \tag{22}$$

Corespunzător, cantitatea de căldură, q, ce însoţeşte chemosorbţia unui atom angajat într-o interacţie monoelectronică cu suprafaţa, se exprimă cu ajutorul expresiei :

$$q = u - \frac{h^2}{4\,\pi\,g\,m}\,\frac{\mathcal{N}}{S}$$

ce trebuia demonstrată.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

APENDICE XVII

DEDUCEREA RELAȚIEI (XLIV, 1 — 1)

Probabilitatea ca din cei N atomi depuși pe un gram suport având suprafața s, n să se găsească într-un domeniu de migrare liberă, cu suprafața Δ iar restul de $N - n$ pe suprafața $s - \Delta$, are forma :

$$\left(\frac{\Delta}{s}\right)^n \left(\frac{s-\Delta}{s}\right)^{N-n}.$$

Atomii ce se depun pe suport fiind identici, pentru a obține probabilitatea totală W de formare a unui ansamblu n-atomic în domeniul de migrare liberă cu suprafața Δ, expresia precedentă trebuie să fie multiplicată cu C_N^n, astfel încît :

$$W = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{\Delta}{s}\right)^n \left(\frac{s-\Delta}{s}\right)^{N-n}$$

sau, ținînd seama de relația (XLIV, 1 — 2),

$$W = \frac{\chi^n}{n!} \cdot \frac{N!}{N^n\,(N-n)!}\left(1 - \frac{\chi}{N}\right)^{N-n}. \tag{1}$$

Cum $N \gg n$, probabilitatea de realizare a unui ansamblu n-atomic în celula de suprafață Δ, W_n, se obține din relația (1), prin trecerea la limită pentru $N \to \infty$.

$$W_n = \lim_{N\to\infty} W. \tag{2}$$

Operînd trecerea la limită pentru fiecare din cei trei factori ai relației (1), se obține :

$$\lim_{N\to\infty} \frac{\chi^n}{n!} = \frac{\chi^n}{n!}$$

$$\lim_{N\to\infty} \frac{N!}{N^n\,(N-n)!} = \lim_{N\to\infty} \frac{\overbrace{N\,(N-1)\,\ldots\,(N-n+1)}^{n}}{N^n} =$$

$$= \lim_{N\to\infty} 1\left(1 - \frac{1}{N}\right)\ldots\left(1 - \frac{n-1}{N}\right) = 1,$$

$$\lim_{N\to\infty} \left(1 - \frac{\chi}{N}\right)^{N-n} \simeq \lim_{N\to\infty} \left[\left(1 - \frac{\chi}{N}\right)^{-\frac{N}{\chi}}\right]^{-\chi} = e^{-\chi}$$

Introducînd aceste rezultate în relația (2), se găsește :

$$W_n = \frac{\chi^n}{n!}\, e^{-\chi},$$

care este tocmai relația ce trebuia demonstrată.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La volumul II, 1 al lucrării se aduc următoarele rectificări:

Pagina:	*rîndul sau formula:*	*în loc de:*	*se va citi*
20	6 de jos	termostat	calorimetru
21	12 și 13	vas cu lichid termostatat	calorimetru cu apă
179	(IV, 17—21)	$= -\lim_{p\to\infty} \frac{\mathscr{A}_{\delta\delta}^{(p)}}{\mathscr{B}^{(p)}}$	$= -\lim_{p\to\infty} \frac{\mathscr{A}_{\delta\delta}^{(p)}}{\mathscr{A}^{(p)}}$
182	12 de jos	$[S_{5/2}^{l-1}(v^2)\ldots]$	$[S_{5/2}^{l-1}(\mathscr{V}^2)\ldots]$
182	(IV, 19—2)	$= -\frac{1}{4}\sigma_{12}\ldots$	$= -\frac{1}{4}\sigma_{12}^2\ldots$
217	1 și 2	(VII, 2—5)	(VII, 2—6)
287	9 de jos	(V, 2—14)	(V, 2—17)
303	2 de jos	(X, 5—29)	(X, 5—28)
348	10 de jos	10^{19}	$10^{10^{19}}$
377	2 de jos	op. cit., p. 775—776	*Studii și cercet. chim.*, **20**, 775—786 (1972)
390	9	energiei totale	energiei cinetice totale
457	4 de jos	reale	reale[2])
711	(XXVII 3—5), (XXVII, 3—6) și (XXVII, 3—9)	ωt	νt
711	(XXVII, 3—8)	$e^{2\pi i\left(\omega t - \frac{xn'}{\lambda}\right)}$	$A_0 e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{xn'}{\lambda}\right)}$
750	11 de jos	V (volumul molar al lichidului) la v	v (volumul molar al lichidului) la V
756	20	(XII, 2—5)	(XII, 2—9)
766	9 de jos	$Q_N = 8\ldots.$	$Q_N = 8^N\ldots.$
777	3 de jos	op. cit., p. 184	„Molten Salts Handbook", New York, London, 1972 p. 184
815	12	10^{-8} cm	10^{8} cm
840	3 de jos	$n_1V_1 = -n_2\bar{V}_2$	$n_1\bar{V}_1 = 1 - n_2\bar{V}_2$
848	4	(XXVII,1—4)	(XXVIII,1—4)

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. G. MURGULESCU, TATIANA ONCESCU, E. SEGAL

Introducere în chimia fizică. *II. 2. Cinetică chimică şi cataliză* **(Introduction to Physical Chemistry** *volume II, 2. Chemical Kinetics and Catalysis)*.

EDITURA ACADEMIEI, BUCUREŞTI, 1981, 1024 P.

ABSTRACT

The book is dedicated to the reaction rate and its dependence on concentration temperature, catalysts, etc. The general principles and methods for the kinetic analysis of chemical reactions (including catalytic and fast reactions) are presented. Much space is devoted to the theoretical problems of chemical kinetics (modern theories of activation), as well as to the practical ones (kinetics of homogeneous and heterogeneous catalytic reactions). Many examples illustrate different theories, facilitating thus an easy understanding of chemical kinetics.

The book is meant to meet the requirements of the students and teaching people interested in physical chemistry, as well as those of the research workers involved in this field.

Bibliotecă de Chimie

Redactor: HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor: FELICIA BOLOCAN

Bun de tipar 9 I 1981. Format 16/70×100. G/m². Coli de tipar 64. C.Z. pentru biblioteci mari 541 (021) = 59. C. Z. pentru biblioteci mici 541.

— c. 626 I. P. Informaţia
str. Brezoianu nr. 23—25,
Bucureşti

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Leaf 60